

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LUIZ CARLOS MARIANO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NOVOS NANOMATERIAIS COM
VIABILIDADE DE APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

CURITIBA

2016

LUIZ CARLOS MARIANO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NOVOS NANOMATERIAIS COM
VIABILIDADE DE APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

2016

Mariano, Luiz Carlos

Estudo das propriedades elétricas de novos nanomateriais com viabilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos / Luiz Carlos Mariano. – Curitiba, 2016.

124 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientadora: Lucimara Stolz Roman

Bibliografia: p. 106-122

1. Nanotubos. 2. Polímeros. 3. Transistores de efeito de campo. I. Roman, Lucimara Stolz. II. Título.

CDD 620.123



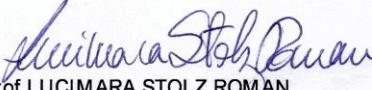
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9


ATA Nº 86


ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e seis de Agosto de dois mil e dezesseis às 14:00 horas, na sala CEHPAR, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando LUIZ CARLOS MARIANO para a Defesa Pública de sua Tese intitulada: " ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE NOVOS NANOMATERIAIS COM VIABILIDADE DE APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: LUCIMARA STOLZ ROMAN (UFPR), CARLOS EDUARDO CAVA (UTFPR), EDEMIR LUIZ KOWALSKI (UFPR), MARLUS KOEHLER (UFPR), PAULA CRISTINA RODRIGUES (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o doutorando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela Aprovação do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, LUCIMARA STOLZ ROMAN, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 26 de Agosto de 2016.

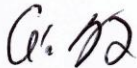

Prof LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


Prof CARLOS EDUARDO CAVA
Avaliador Externo (UTFPR)


Prof EDEMIR LUIZ KOWALSKI
Avaliador Interno (UFPR)


Prof MARLUS KOEHLER
Avaliador Externo (UFPR)


Prof PAULA CRISTINA RODRIGUES
Avaliador Externo (UTFPR)

 PROF DR. CÉSAR A. DARTORA
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PIPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS | UFPR
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CURITIBA - Paraná - Brasil"
CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3308 - Fax: (41) 3361-3308 - E-mail: pipe@ufpr.br

AGRADECIMENTOS

Para chegar até aqui, contei com o apoio e ajuda de muitas pessoas, às quais profundamente agradeço.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman, pela minha aceitação como orientando, pela orientação tanto nas pesquisas quanto no mundo acadêmico, pelo incentivo e apoio com materiais, equipamentos e congressos importantes para o desenvolvimento deste trabalho, pelo companheirismo e amizade.

Aos professores doutores da banca de defesa da tese: Carlos Eduardo Cava, Edemir L. Kowalski, Marlus Koehler e Paula Cristina Rodrigues; aos professores doutores da banca de qualificação: Edemir L. Kowalski, Marilda Munaro e Carolina F. Matos e aos professores doutores da banca de defesa de projeto: Vitoldo S. Filho e Andreia G. Macedo. Agradeço a todos pela disposição do tempo, pela ajuda no andamento do trabalho, pelas correções e sugestões para melhoria da tese.

Ao Prof. Dr. Marlus Koehler, do departamento de Física, pela ajuda no entendimento de muitas questões de física teórica, pela significativa participação nos trabalhos e na tese, pelo companheirismo e amizade.

Ao Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin, do GQM (Grupo de Química de Materiais), pela fabricação, síntese e fornecimento de materiais inovadores para a minha pesquisa desde a fase de mestrado e a todos os amigos do GQM que colaboraram com o meu trabalho, especialmente ao Dr. Rodrigo Salvatierra e ao Dr. Victor Hugo Souza (atualmente ambos fazem pós-doc no exterior); ao Prof. Dr. Fabio Lisboa (atualmente na UTFPR Curitiba) e ao Marlon, pelas inúmeras sínteses realizadas em função dos testes nos diversos tipos de dispositivos, assim como ao Dr. Eduardo Mascote e à Samantha, pela sempre disposição em ajudar.

Aos professores doutores Edemir L. Kowalski e Vitoldo S. Filho, do LACTEC, pelos ensinamentos, simulações e execução dos testes de corrente de despolarização termicamente estimulada, pela ajuda na correção da tese e participação nos trabalhos; ao Daniel A. Ussuna e ao Sebastião, pela ajuda nas simulações elétricas.

À Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Rocco, do departamento de Química da UFRJ, pelas medidas de XPS, análises, discussões, informações e participação nos trabalhos.

Aos professores doutores Márlcio J. C. Bonfim e César A. Dartora, do Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação (LAMMI) do departamento de Engenharia Elétrica, pela confiança no acesso ao laboratório e uso do Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C.

Aos amigos do laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE), Marcelo, Cléber, Liziane, Luana, Nicholas, Liliane, Maiara, Lucas, Osvaldo e Marcos, pelo incentivo, ajuda e amizade, em especial à Dr^a. Natasha Yamamoto (atualmente pós-doc no exterior) e à Prof^a. Dr^a. Andreia G. Macedo (atualmente na UTFPR Curitiba) por conseguirem materiais importantes para o desenvolvimento da minha pesquisa.

À minha família, esposa Salma e filhos Jorge, Leila, Luiz Paulo e André pelo apoio recebido durante todo este período.

À Universidade Federal do Paraná, ao programa PIPE – Engenharia e Ciência dos Materiais, pelas condições de ensino e pesquisa ofertadas e à secretaria da coordenação da pós-graduação da Física pelo auxílio com documentação para alguns congressos.

À Capes/Reuni, pela concessão da bolsa, o que auxiliou muito neste período.

A todos, muito obrigado.

RESUMO

Os materiais fazem parte da vida do homem desde o seu surgimento e vêm sendo pesquisados e desenvolvidos desde então. Atualmente, uma aplicação particular tem crescido muito, que são os materiais aplicados na eletrônica. Este trabalho compõe-se de 02 estudos:

O primeiro estudo trata das propriedades elétricas, tipos de transporte de carga e percolação para o filme compósito de Polianilina (PANI) com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT - *Multi Wall Carbon Nanotubes*). Desses estudos, pode-se concluir que o nanocompósito de PANI com 4% em massa de MWCNT apresenta um aumento de 5 ordens de grandeza na condutividade elétrica quando comparado ao dispositivo usando apenas PANI e devido ao revestimento dos nanotubos de carbono pela camada de PANI, o transporte de cargas ocorre por tunelamento, além disso, existe um limite de percolação na condutividade do compósito próximo de 1 % de concentração em massa de MWCNT.

O segundo estudo trata das propriedades elétricas do compósito PANI com Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (SWCNT) montados na geometria FET (*Field Effect Transistor*), sendo empregadas diversas técnicas de caracterização, como MEV, espectroscopia Raman, espectroscopia XPS, testes TSDC e testes elétricos. Concluiu-se que os nanotubos de carbono e as fibras de PANI, com pontas na vizinhança do eletrodo de fonte, comportam-se como amplificadores de campo elétrico local, facilitando o tunelamento de portadores de carga para o polímero. Este efeito pode ser observado através das curvas $V_{DS} \times I_D$. Nelas, com o aumento do campo elétrico, a corrente I_D apresenta um crescimento com tendência exponencial em função da quantidade e razão de aspecto dos nanotubos. A análise XPS mostra que o filme de PANI base esmeraldina foi parcialmente protonado devido ao aquecimento empregado na secagem e o teste de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) mostra que a corrente de despolarização obtida no compósito de PANI+0,1% SWCNT é de 7 ordens de grandeza maior do que o obtido no filme somente com PANI devido à concentração de nanotubos de carbono no compósito.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono, Polianilina, Compósitos, Transistor de Efeito de Campo.

ABSTRACT

Nanomaterials are part of modern human life and the understanding of their new characteristics and properties are urgent, particularly, the materials used in electronics. In this way, the thesis presents the study of two systems, relevant to electronics, of composites materials including the conducting polymer polyaniline (PANI) and carbon nanotubes:

The first investigation presents the electrical properties and percolation threshold for the composite films of polyaniline (PANI) with different amounts of Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT). From these studies was possible to conclude that the nanocomposite of PANI with 4% of MWCNT by weight has the conductivity increased by 5 orders of magnitude when compared to the film using neat PANI. The charge carrier transport occurs by tunneling, from one nanotube to other through the coated thin PANI layer. The percolation threshold in the conductivity of composite was found to be close to 1% of MWCNT concentration by mass.

The second investigation is related to the electrical properties of PANI with Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNT) composite mounted in FET (Field Effect Transistor) geometry. The studies involved several characterization techniques, such as SEM, Raman spectroscopy, XPS spectroscopy, TSDC tests and electrical testing. It was found that carbon nanotubes and polyaniline fibers worked as tips in the vicinity of the source electrode, behaving as local electric field amplifiers, facilitating tunneling of charge carriers in the polymer. This effect can be observed by $V_{Ds} \times I_D$ curves, where one can see that with the increase of the electric field, the current I_D exhibits exponential growth trend, depending on the amount and the aspect ratio of nanotubes. XPS analysis shows that the film of polyaniline emeraldine base was partially protonated due to heat used in the drying of film and thermally stimulated depolarization current testing (TSDC) shows that the depolarization current obtained in the composite PANI + 0.1% SWCNT is seven orders of magnitude higher than that obtained with neat PANI film.

Keywords: Carbon Nanotubes, Polyaniline, Composites, Field Effect Transistors.

APRESENTAÇÃO

O homem sempre dependeu dos materiais e depende do seu desenvolvimento tecnológico em todas as áreas da atividade humana. Essa dependência requer novas aplicações de materiais conhecidos, ou mesmo de novos materiais, o que por sua vez requer mais pesquisas para a sua obtenção.

Dentre as áreas de pesquisa para obtenção de novos materiais, a área de eletrônica orgânica tem despertado atenção da comunidade científica devido às suas potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos, pois seus processos de obtenção são mais baratos que os da eletrônica inorgânica.

Neste trabalho, são estudadas as propriedades elétricas e morfológicas de filmes automontados de polianilina com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, em diversas concentrações, a fim de possibilitar comparações de condutividade elétrica entre os mesmos e analisar os processos de transporte de cargas. Também são estudadas as propriedades elétricas e morfológicas de filmes automontados de polianilina com nanotubos de carbono de paredes simples, em diversas concentrações, aplicados na geometria de Transistores de Efeito de Campo – FET, a fim de possibilitar comparações entre as diversas curvas obtidas e analisar os processos de condução.

Todos os filmes utilizados neste trabalho foram obtidos por meio da rota de síntese bifásica. Todas as etapas são efetuadas em pressão e temperatura ambiente, exceto a evaporação dos eletrodos metálicos. Esta metodologia de trabalho traz facilidade de fabricação e reduz os custos devido a não utilização de um ambiente controlado.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução geral sobre a evolução da eletrônica, os conceitos sobre nanomateriais, o estágio de desenvolvimento atual desta área de conhecimento e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre nanoestruturas de carbono, polímeros condutores, polianilina, transistores de efeito de campo (FET) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFET).

No capítulo 3 são apresentados os materiais, a metodologia de síntese e construção de dispositivos, caracterização e testes de filmes e dispositivos com os filmes/compósitos de polianilina/nanotubos de carbono.

O capítulo 4 trata da parte experimental e análise de resultados, onde são apresentados:

- Estudo das propriedades elétricas do filme automontado com o compósito de polianilina/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT);
- Estudo das propriedades elétricas do filme automontado com o compósito de polianilina/nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) montado na geometria FET;

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

E – Campo elétrico

eV – Elétron-Volt ($1\text{eV}\approx 1,6022\times 10^{-19}\text{ J}$)

FET – *Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo)

HCl – Ácido clorídrico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

I_{DS} – Corrente elétrica entre Fonte (*Source*) e Dreno (*Drain*)

LED – *Light Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz)

MWCNT – *Multi Wall Carbon Nanotube* (Nanotubo de carbono de paredes múltiplas)

PMMA – Polimetil-metacrilato (acrílico)

q – Carga de elétron ($\approx -1,6022\times 10^{-19}\text{ C}$)

rpm – Rotações por minuto

S – *Siemens* (condutância elétrica)

SW – *Software*

SWCNT – *Single Wall Carbon Nanotube* (Nanotubo de carbono de parede simples)

OFET – *Organic Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo Orgânico)

OLED – *Organic Light Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz Orgânico)

on/off – Razão entre os estados Ligado/Desligado

PC – *Personal Computer* (Computador pessoal)

US\$ – Dólar americano

V_{DS} – Tensão de polarização entre Fonte (*Source*) e Dreno (*Drain*)

V_G – Tensão de *Gate*

V_{GS} – Tensão de polarização entre *Gate* e Fonte (*Source*)

μ – Mobilidade dos portadores de carga em um material

v – Velocidade dos portadores de carga em um material

σ – Condutividade elétrica

Ω – Ohm (resistência elétrica)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	ESTÁGIO DO DESENVOLVIMENTO ATUAL (ESTADO DA ARTE)	18
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	Geral	20
1.2.2	Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	NANOMATERIAIS	21
2.2	NANOESTRUTURAS DE CARBONO	22
2.2.1	Grafeno	24
2.2.2	Nanotubos de Carbono	26
2.3	POLÍMEROS CONDUTORES	30
2.3.1	Polianilina	35
2.4	NANOCOMPÓSITOS	38
2.5	TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO (FET)	39
2.5.1	Transistor de efeito de campo orgânico (OFET)	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	SÍNTESE DOS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS	44
3.2	SÍNTESE DOS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES	46
3.3	SUBSTRATOS PARA MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO	47
3.4	MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS COM OS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS	48
3.5	MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS COM OS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES	49
3.5.1	Montagem dos dispositivos para testes de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC)	49
3.5.2	Montagem dos dispositivos na geometria FET	51
3.6	CARACTERIZAÇÃO	54
3.6.1	Imagens de MEV	54

3.6.2	Espectroscopia Raman	54
3.6.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	55
3.6.4	Teste de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC) ..	55
3.6.5	Testes Elétricos.....	58
4	ANÁLISE DE RESULTADOS	59
4.1	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO FILME AUTOMONTADO COM O COMPÓSITO DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS.	59
4.2	ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO FILME AUTOMONTADO COM COMPÓSITO DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES, APLICADO NA GEOMETRIA DE FET.....	75
5	CONCLUSÕES	103
	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
	APÊNDICE A - Lista de publicações	123
	APÊNDICE B - Lista de participações em congressos	124

1 INTRODUÇÃO

A eletrônica e a informática atualmente fazem parte de quase todas as atividades humanas, tanto para o trabalho quanto para a pesquisa, segurança, saúde e lazer, e, diferentemente de como a conhecemos hoje, tiveram início com a criação do diodo retificador a vácuo por John A. Fleming em 1904 (Figura 1), baseado na descoberta da emissão termiônica no vácuo por Thomas A. Edison em 1882 [1,2].



Figura 1. Diodo retificador de Fleming [3].

A partir do diodo retificador a vácuo, foi criada a válvula termiônica a vácuo, com capacidade de amplificação de corrente elétrica, por Lee de Forest em 1906 (Figura 2 (a)) [4,5]. Desde então, as válvulas tiveram um grande avanço. Elas foram largamente aplicadas na automação industrial, no rádio, na televisão, em equipamentos militares, tais como aviões de guerra e radares [5-7] e em computadores, tendo como o exemplo mais conhecido o ENIAC (*Electronic Numerical Integrator Analyzer and Computer*) fabricado em 1945 [8]. As válvulas termiônicas tiveram o seu uso prolongado até a década de 70 [5]. A Figura 2(b) apresenta uma válvula dessa época [9].

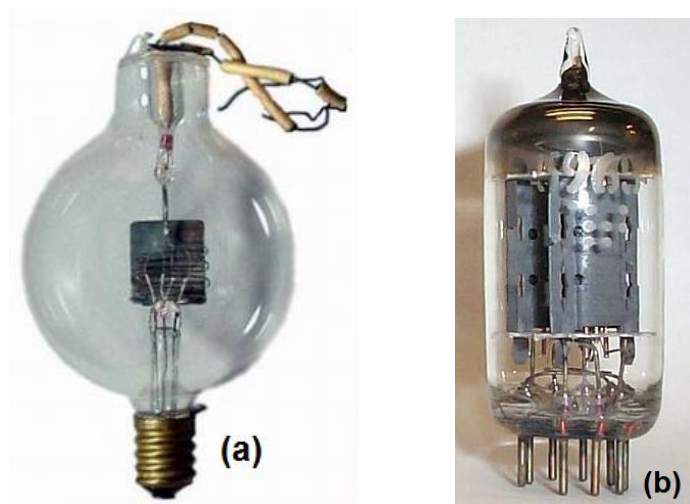


Figura 2. (a): Válvula de Lee de Forest de 1906 [10], (b): Válvula dos anos 1970 [9].

Entre os transistores, o primeiro tipo foi proposto por Julius E. Lilienfeld em 1930. Ele concebeu o conceito do transistor unipolar de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*), apresentado na Figura 3, o qual operava como um capacitor de placas paralelas com uma placa sendo o portão (*gate*) e outra sendo o canal condutor entre os eletrodos de fonte (*source*) e dreno (*drain*) [11]. A palavra transistor é a junção das palavras *transfer resistor* (resistor de transferência).

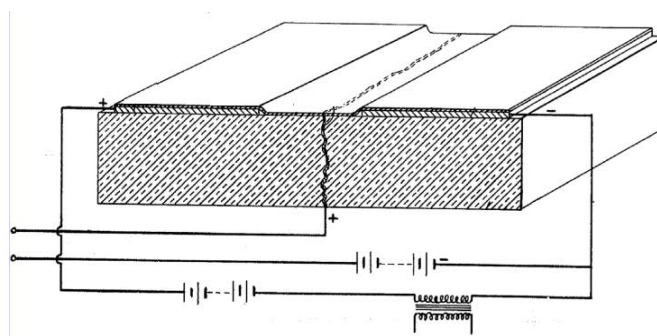


Figura 3. FET proposto por Lilienfeld [11].

Neste tipo de dispositivo, a densidade de portadores de carga entre os eletrodos de fonte e dreno pode ser controlada por meio de um campo elétrico (gerado por uma tensão aplicada no *gate*) transversal ao canal [11,12]. A este tipo de controle da condutividade do semicondutor, foi dado o nome de efeito de campo [13-15].

No entanto, não foi possível comprovar o funcionamento do dispositivo proposto por Lilienfeld [16] e somente em 1958, com o entendimento da física dos

semicondutores, houve a fabricação do primeiro FET feito em liga de Germânio, desenvolvido por Stanislas Teszner [17,18]. No entanto, os FETs não tiveram uma aplicação imediata em larga escala, porque os dispositivos não eram práticos devido a problemas de armadilhas de superfície em razão das impurezas dos materiais, as quais reduziam os portadores de carga induzidos no semicondutor [16,19,20].

O FET é também conhecido como transistor monopolar por trabalhar com apenas um tipo de portador de carga (elétrons ou buracos), onde o campo elétrico aplicado no canal (através da tensão de *gate*) provoca o aumento ou a diminuição de sua largura, aumentando ou reduzindo o fluxo de portadores entre os eletrodos de fonte e dreno. Como não existe injeção de portadores através do *gate*, o FET é um dispositivo que tem alta impedância de entrada [21].

Por outro lado, devido à necessidade de dispositivos menores e mais eficientes que as válvulas termiônicas, foi desenvolvido um segundo tipo de transistor, chamado de bipolar, por operar com dois tipos de portadores. Primeiramente, foi desenvolvido o transistor bipolar de contato em 1948 (Figura 4(a)) e em seguida o transistor bipolar de junção em 1950, por William Shockley, Walter Brattain e John Bardeen, trabalhando para a *Bell Labs* [16]. Devido a essa invenção, eles receberam o prêmio Nobel de Física em 1956.

O transistor bipolar é um dispositivo de três terminais, cuja resistência entre dois terminais (emissor e coletor) é controlada pelo terceiro (base) [21]. O transistor bipolar teve uma difusão mundial, pois a fabricação foi licenciada na época por US\$ 25.000,00 para qualquer empresa interessada na sua fabricação, tornando-se a base de toda a revolução da informática. A partir da criação do *chip* Intel 8088 em 1974 (Figura 4(b)) com este tipo de transistor, foi possível a criação dos primeiros PCs [16,22,23].

Em pouco mais de 20 anos da criação do transistor bipolar, devido ao seu grande desenvolvimento, ele substituiu quase que completamente a válvula termiônica em função do seu grande poder de miniaturização, menor consumo de energia, menor dissipação de calor e menor custo de manutenção [5,24,25].

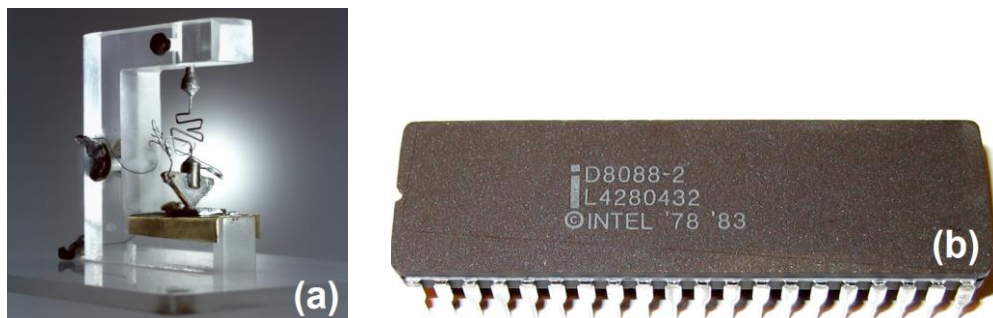


Figura 4. (a): Primeiro Transistor [26], (b): Processador 8088 [27].

No caso dos transistores FET, apenas nos anos 60 é que foram corrigidos os problemas de superfície, causados por impurezas, por meio do crescimento do silício puro e aperfeiçoamento de técnicas de construção planar [28], com o primeiro FET sendo fabricado nos EUA pela empresa Teledyne[®] [29,30]. As primeiras aplicações de FETs na eletrônica ocorreram em circuitos simples, tais como em chaveadores, osciladores, pré-amplificadores para microfone, entre outros, devido a sua alta impedância de entrada da ordem de 10^8 a $10^9 \Omega$ [31-34].

O primeiro FET com Metal-Óxido Semicondutor (MOSFET) foi desenvolvido em 1960 por Kahng e Atalla, onde foi utilizado um óxido de metal como isolador entre o *gate* e o semicondutor [12,21,35,36]. Os primeiros MOSFETs comerciais foram produzidos em 1964 pelas empresas Fairchild[®] e RCA[®] [35]. O MOSFET é provavelmente o componente mais importante e o dispositivo mais utilizado na microeletrônica moderna, especialmente em aplicações tais como computação eletrônica e processadores digitais devido a sua altíssima impedância de entrada da ordem de 10^{14} a $10^{15} \Omega$, o que implica em menor consumo de energia [12,21,35,37-41].

Devido aos grandes avanços feitos em circuitos integrados desde a década de 60, hoje em dia as indústrias produzem circuitos integrados com custos muito baixos [35]. Devido à alta impedância de entrada e ao processo de fabricação do MOSFET com reduzido número de etapas, facilita a fabricação de um grande número de transistores interconectados, tornando-os elementos constituintes dos circuitos integrados em muito larga escala de integração, os chamados VLSI (*Very Large Scale Integration*) [39].

O tamanho dos transistores vem reduzindo desde a sua fabricação inicial e a sua frequência de operação vem aumentando. Na década de 70, eles tinham o tamanho de dezenas de micrometros, operando na faixa de frequências de kHz.

Atualmente, os FETs são fabricados com tamanhos menores que 20 nm (tecnologia sub 20 nm), operando na faixa de frequências de GHz, consumindo quatro mil vezes menos energia e custando cerca de 100 mil vezes menos [42].

A eletrônica orgânica, por sua vez, surgiu devido ao interesse pelos polímeros condutores após a descoberta acidental do poliacetileno condutivo, em 1977, pela equipe do prof. Shirakawa [43,44]. O interesse na dopagem de polímeros conjugados vem crescendo desde os anos 80, pela oportunidade de sintetizar polímeros conjugados, a exemplo de polímeros para aplicação em semicondutores e fabricação de dispositivos, pois os compostos orgânicos apresentam uma relativa facilidade de processamento se comparados aos inorgânicos [45,46].

Os materiais orgânicos são promissores para aplicação como camada ativa em dispositivos tais como Transistores de Filmes Finos (*Thin Film Transistors* ou TFTs) e células fotovoltaicas orgânicas de filme fino para a geração de energia elétrica a partir da luz solar. Houve progresso significativo nessas áreas, pois os materiais orgânicos apresentam um custo muito menor se comparados com os seus correspondentes fabricados em silício, já que podem ser depositados por solução [13,45]. Seus processos de fabricação são simples, compatíveis para aplicação em grandes áreas e em uma gama de substratos de baixo custo, tais como plásticos, vidros, papel, etc. [45,46].

Os transistores de efeito de campo orgânicos (*Organic Field Effect Transistors* - OFETs) foram descritos primeiramente em 1986-1987 [47,48], e desde então, o desempenho de OFETs tem melhorado continuamente, principalmente com a possibilidade de fazer filmes altamente ordenados, apresentando grandes avanços em desempenho, conseguindo competir com alguns tipos de transistores de filme fino de silício amorfo [12].

Os compósitos consistem na combinação de dois ou mais materiais diferentes com a finalidade de combinar as características de cada um dos componentes [15]. O desenvolvimento de OFETs usando compósitos de PANI com nanotubos de carbono (CNT – *Carbon Nanotubes*) como camada ativa atualmente é uma área interessante de pesquisa, pois a introdução do CNT em polímeros condutores também introduz novas propriedades eletrônicas devido à interação entre os materiais [49,50].

A utilização do grafeno é uma aplicação promissora no campo dos compósitos, pois, da mesma forma como ocorre nos nanocompósitos de PANI/CNT,

onde se verifica uma grande melhoria nas suas propriedades elétricas devido à interação sinérgica entre os componentes, também ocorre nas propriedades elétricas em compósitos semelhantes à base de grafeno. Foram demonstrados transistores fabricados com grafeno operando em frequências de THz. Estes transistores conseguiram razões *on/off* relativamente baixas (~100), devido à condutividade residual do grafeno quando a polarização do *gate* é removida, porém isso não parece ser um problema fundamental para aplicações em alta frequência. A razão *on/off* (I_{on}/I_{off}) é a razão entre as correntes de dreno (I_D) para o FET com o *gate* polarizado ou não, portanto, quanto maior esta razão, melhor esta diferenciação. A demonstração de transistores operacionais nessas frequências pode ser um importante marco para dispositivos eletrônicos baseados em grafeno [51-55].

As características de processamento e desempenho demonstrados por OFETs, sugerem que eles podem substituir ou serem utilizados no lugar de FETs inorgânicos, em aplicações em grandes áreas, devido ao baixo custo de fabricação. Esse baixo custo decorre do processamento em baixa temperatura, facilidade de sintetização e flexibilidade mecânica, com aplicação do filme no substrato por meio de deposição na fase líquida, ou pelo uso de sublimação extremamente rápida, ou técnicas de transferência térmica [56]. Entretanto, os filmes finos de semicondutores orgânicos desenvolvidos para aplicação como camada ativa em OFETs, para uso em chaveamento ou elementos de lógica, não tem o propósito de competir com a tecnologia do silício na produção de produtos de alto desempenho tais como memórias de computador e processadores. Contudo, OFETs podem potencialmente ser aplicados em componentes de baixa resolução, tais como etiquetas de identificação, cartões inteligentes, painéis, etc., pois o desempenho de semicondutores orgânicos, considerando os parâmetros de mobilidade dos portadores e razão *on/off* somente conseguem se aproximar do desempenho do silício amorfo [56].

1.1 ESTÁGIO DO DESENVOLVIMENTO ATUAL (ESTADO DA ARTE)

Atualmente, a eletrônica orgânica compete em produtos comerciais fabricados com a eletrônica de inorgânicos, tais como dispositivos orgânicos emissores de luz (*Organic Light Emitting Diodes* - OLEDs), apresentando *displays*

finos, coloridos e brilhantes. Análises indicam uma maior presença desta tecnologia em uma nova geração de dispositivos eletrônicos leves, flexíveis e de baixo custo. Em um curto espaço de tempo, espera-se que estes dispositivos desempenhem funções que hoje são realizadas por componentes mais caros fabricados com semicondutores convencionais [45].

Nanotubos de carbono (CNT) e Polianilina (PANI) têm sido empregados em dispositivos transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs). O polímero PANI já foi aplicado em dispositivos OFET na forma de nanofios [57] produzidos por *eletrospinnig* [58], enquanto que os nanotubos de carbono foram utilizados recentemente em dispositivos OFET fabricados com CNT/porfirina para sensores de gás [59], em dispositivos fabricados com CNT aplicado em papel fotográfico tratado [60] e em dispositivos fabricados com CNT/gel iônico [61].

Para os compósitos de PANI/CNT, a maioria das aplicações atuais é em supercapacitores para armazenamento de energia [62-65], sensores bioquímicos [66,67] e sensores de gás [68,69]. No entanto, em aplicações como dispositivos OFET, foram encontradas poucas publicações utilizando PANI/CNT como camada ativa do transistor. Em uma dessas aplicações envolvendo PANI/nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) (onde há nanofibras de PANI reforçando o CNT), obteve-se razão *on/off* menor que 3 [70]. No entanto, não foram encontradas publicações envolvendo os filmes automontados de PANI/CNT, nem no estudo das características elétricas e de transporte de cargas nem na aplicação em dispositivos OFET. Portanto, os trabalhos desenvolvidos aqui são inovadores.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem os seguintes objetivos:

1.2.1 Geral

Estudo das propriedades elétricas de novos nanomateriais, baseados em nanoestruturas de carbono e polianilina, com viabilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos.

1.2.2 Específicos

- Estudar as características elétricas e de transporte de cargas em filmes automontados com o compósito de polianilina e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – *Multi Wall Carbon Nanotubes*), em função do aumento da concentração de nanotubos de carbono no compósito;
- Estudar as características elétricas e de transporte de cargas para filmes automontados com o compósito de polianilina e nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT – *Single Wall Carbon Nanotubes*), montados na geometria FET, em função da concentração de nanotubos de carbono no compósito.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOMATERIAIS

Devido à sua importância, os materiais foram divisores na escala de evolução humana, distinguindo o nível de desenvolvimento das antigas civilizações em função da sua habilidade na manipulação de materiais para uso em benefício próprio [71-73].

Dentre os materiais, existe um conjunto chamado de nanomateriais, que são definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa nanométrica, abaixo de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico. Todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, etc.) manifestam-se a partir desse tamanho crítico. Quando pelo menos uma dimensão das partículas dos materiais está abaixo deste, as propriedades se manifestam de forma diferenciada para cada material, onde para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais [74].

Nestes nanomateriais, as regras físico-químicas convencionais podem não ser plenamente aplicáveis, pois as regras relacionadas a esta escala derivam de diversos parâmetros, tais como tamanho, forma, área superficial, química de superfície, etc., além disso, um mesmo material pode ter diferentes propriedades para diferentes tamanhos críticos, (por exemplo, o tamanho crítico para propriedades ópticas de um determinado nanomaterial pode ser diferente do tamanho crítico para as propriedades magnéticas) [74-77]. Por isso, os nanomateriais constituem um novo campo interdisciplinar da ciência que trabalha com o desenvolvimento de métodos de preparação e de investigação científica para nanomateriais [77,78].

Os nanomateriais, tais como o grafeno, possuem uma dimensão menor que 100 nm, os nano-objetos, como os nanotubos de carbono, possuem até duas dimensões menores que 100 nm e as nanopartículas possuem as três dimensões menores que 100 nm [53,76,79]. Os nanomateriais têm inúmeras aplicações comerciais e tecnológicas na forma de nanotubos de carbono, nanofibras, nanofios, filmes finos, entre outras, e, o campo dos nanomateriais tem crescido desde os anos 90, principalmente devido ao aumento da capacidade de produção, caracterização e

modelagem de nanomateriais em escala atômica. Seu potencial comercial tem atraído o interesse de muitas indústrias de alta tecnologia [75,78].

Os nanomateriais podem ser divididos basicamente em três classes: nanomateriais discretos, filmes finos com nanomateriais e nanomateriais *bulk* (*bulk*: volume ou massa) [75]. Os nanomateriais discretos são elementos materiais autônomos com escala entre 1-10 nm em pelo menos uma dimensão, tais como nanopartículas, nanofibras, nanotubos de carbono, etc. Os filmes finos são formados por materiais com espessura em nanoescala geralmente para aplicação em dispositivos e os nanomateriais bulk são materiais tridimensionais disponíveis em grandes quantidades (em volumes de mm³), mas que ainda mantém a sua estrutura controlada em nanoescala [75]. Os materiais *bulk* ainda podem ser divididos em duas subclasses: a de materiais nanocristalinos, com cristais ou grãos maiores que 100 nm e materiais nanoestruturados, que são misturas de materiais em escala nanométrica com materiais de tamanho convencional [75].

A ciência que estuda fenômenos, propriedades e manipula materiais em escala atômica, molecular e macromolecular é chamada de Nanociência [80]. A Nanotecnologia, termo usado pela primeira vez em 1974 pelo professor Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio, foi criado para referir-se a habilidade de trabalhar com precisão materiais em escala nanométrica, compreendendo o *design*, fabricação e aplicação de materiais em nanoescala, além da caracterização e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlados pelo tamanho na escala nanométrica [76,80,81].

Dentre os nanomateriais, neste trabalho serão utilizados os nanotubos de carbono de paredes múltiplas e os de parede simples, ambos em compósito com a polianilina, apresentados com mais detalhes a seguir.

2.2 NANOESTRUTURAS DE CARBONO

O carbono é o elemento base da vida. Além disso, ele também é importante para muitas aplicações tecnológicas devido à sua capacidade de fazer ligação covalente entre os átomos de carbono e ligar-se a quase todos os demais elementos da natureza. Na natureza, é possível encontrar majoritariamente formas alotrópicas: o diamante, com ligações do tipo sp³ entre os átomos de carbono e o grafite, com

ligações do tipo sp^2 entre os átomos de carbono. Cada forma alotrópica apresenta propriedades físicas específicas, tais como a dureza, condutividade térmica, condutividade elétrica, transparência, entre outras [82].

Por meio da hibridização do carbono podem ser construídas outras formas alotrópicas, provocadas pela alteração do tipo de ligação periódica das redes sp , tais como diamante (sp^3), fulerenos (C_{60}), grafenos e nanotubos de carbono (sp^2) e assim, conseguir materiais com novas propriedades físicas [82]. O grafeno, o fulereno, o nanotubo de carbono, o diamante e o grafite são considerados formas alotrópicas do carbono puro, porque em suas composições existem apenas ligações carbono-carbono. A Figura 5 apresenta alguns alótropos do carbono [82,83].

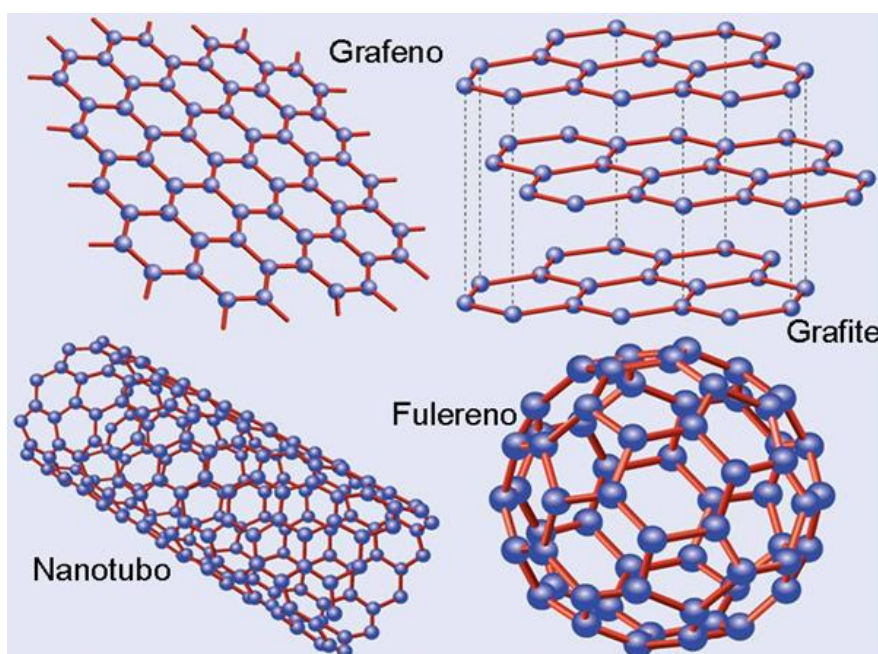


Figura 5. Alguns alótropos do carbono [84].

No diamante, por exemplo, a hibridização sp^3 é responsável pela sua dureza, resistência elétrica, transparência e resistência mecânica, enquanto que nos grafenos, fulerenos e nanotubos de carbono, a hibridização sp^2 define as suas características de tenacidade, transparência e torna o material um bom condutor de eletricidade, pois a existência de uma direção do orbital p não hibridizado permite que alguns elétrons estejam delocalizados entre os átomos de carbono [85,86].

2.2.1 Grafeno

O grafeno tem sido estudado teoricamente desde 1947 [53,87], sendo amplamente utilizado para descrever as propriedades teóricas de vários materiais à base de carbono. Grafeno é o nome dado à monocamada bidimensional (2D) plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 e estrutura em formato hexagonal com ligações σ entre os átomos de carbono com separação de 1,42 Å, que pode ser enrolada formando fulerenos (0D), nanotubos (1D) ou em camadas empilhadas formando o grafite (3D), conforme a Figura 6 [53,79,88].

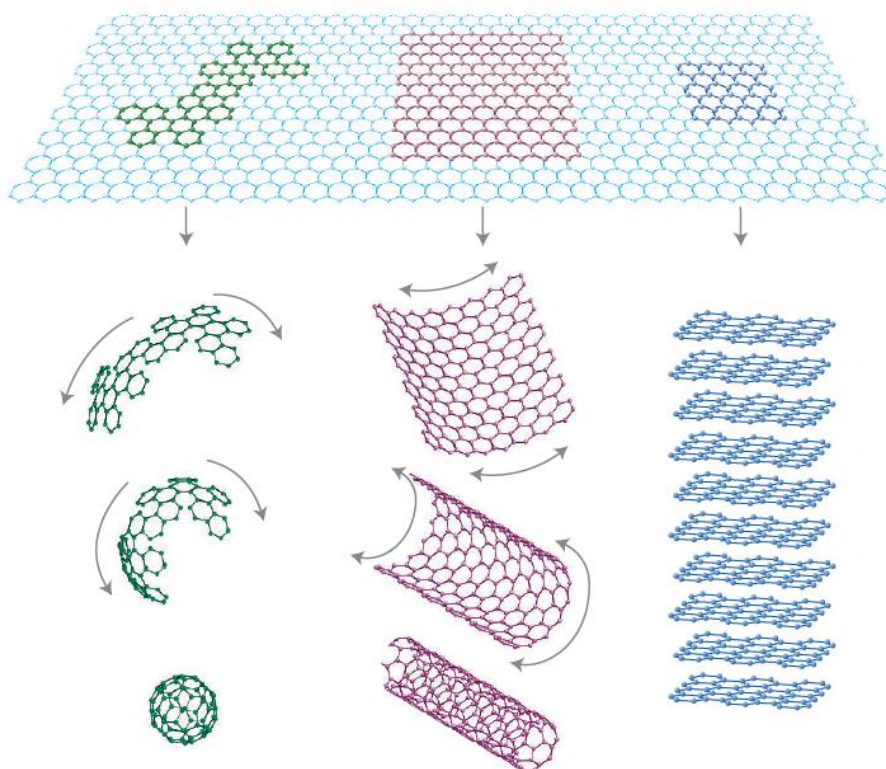


Figura 6. Folha de grafeno, podendo sendo ser enrolada como C₆₀ (0D), nanotubo (1D) ou em camadas de grafite (3D) [53].

O termo grafeno foi usado a partir de 1987 para designar a estrutura de camadas que formam o grafite. Entretanto, apenas em 2004 uma dessas camadas foi isolada experimentalmente, a folha de grafeno, com duas dimensões (2D) e espessura de apenas um átomo de carbono [54,88,89]. Desde esse relato, estudos sobre a síntese, caracterização, propriedades e aplicações de grafeno têm crescido exponencialmente [55]. Esse isolamento ocorreu quando um grupo de

pesquisadores da Universidade de Manchester, liderados por Andre Geim, cientista inglês de origem russa, ao esfregar grafite em uma placa de vidro com uma camada de óxido e removê-la com fita adesiva, observou que a camada removida apresentava uma única camada atômica, que era a folha de grafeno.

Atualmente, muitos grupos de pesquisa estão obtendo amostras de grafeno por clivagem micromecânica de grafite, que basicamente é a mesma técnica que permitiu o isolamento de grafeno da primeira vez. Esta técnica fornece folhas de grafeno de alta qualidade até 100 μm de tamanho, o que é suficiente para fins de pesquisa [90]. A Figura 7 representa a estrutura do grafeno.

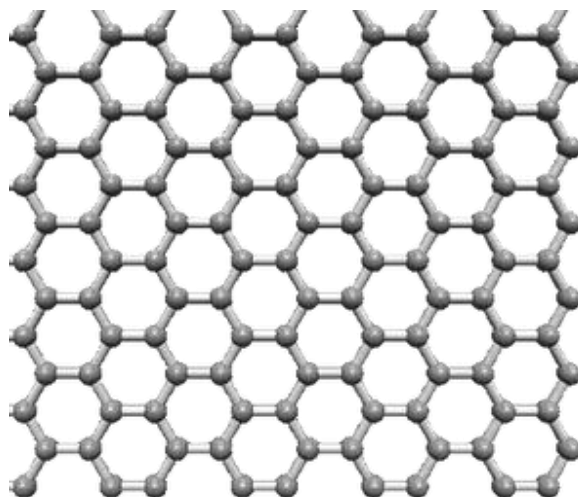


Figura 7. Estrutura do grafeno [91]

Comparado ao cobre, o grafeno apresenta uma condutividade elétrica de aproximadamente $60 \times 10^8 \text{ S.m}^{-1}$ (100 vezes maior) e condutividade térmica de aproximadamente $3 \text{ kW.}(\text{mK})^{-1}$ (10 vezes maior) [54], além de apresentar uma elevada área de superfície específica ($2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), rigidez mecânica de 1,06 TPa, com força de ruptura comparável à dos nanotubos de carbono [89].

Algumas aplicações sugeridas para o grafeno são para a fabricação de TFTs [54], em telas de aparelhos móveis e de computadores e como substituto do silício nos computadores, tornando-se mais rápidos e consumindo menos energia [92].

2.2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* - CNT) foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima trabalhando para o Laboratório de Pesquisas Fundamentais da *NEC Corporation*, no Japão. Esta descoberta se deu por acaso, pois, ao tentar fabricar fulerenos, ele encontrou nanotubos de carbono em meio à fuligem formada na câmara de arco de carbono utilizada [93,94].

Os CNT são formados por camadas concêntricas de folhas de grafeno e podem ser divididos em duas classes: os nanotubos formados por apenas uma camada de grafeno são chamados de nanotubos de carbono de parede única ou simples (*Single Wall Carbon Nanotubes* - SWCNT), e os formados por mais de uma camada de grafeno são chamados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi Wall Carbon Nanotubes* - MWCNT).

Os SWCNT podem ser divididos em três categorias, com relação ao ângulo de enrolamento da folha de grafeno: *armchair*, *zigzag* ou *quiral*. Este ângulo de enrolamento define se os nanotubos são condutores ou semicondutores e estas três categorias têm propriedades distintas: todos os *armchair* apresentam propriedades metálicas (condutoras) e as outras duas estruturas podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo do diâmetro do nanotubo.

Por sua vez, os MWCNT apresentam propriedades eletrônicas similares aos SWCNT quando apresentam a estrutura livre de defeitos, porque a condução elétrica ocorre preferencialmente na direção longitudinal do nanotubo, havendo pouca interação entre as paredes. Esta propriedade permite ao nanotubo suportar uma grande intensidade de corrente elétrica, da ordem de 10^9 A.cm^{-2} [85,95]. A Figura 8 representa as estruturas dos nanotubos de carbono.

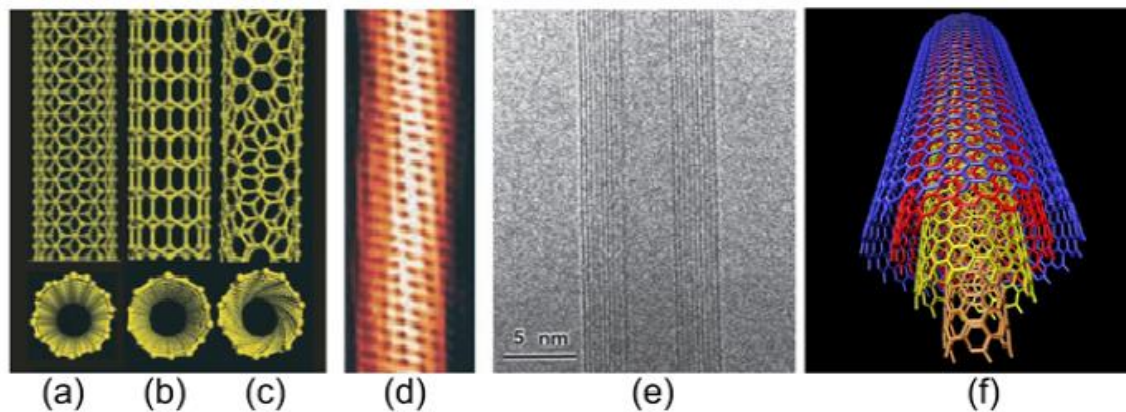


Figura 8. Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) *quiral* para SWCNT. (d) Imagem de um SWCNT feita em um microscópio de tunelamento que mostra o ângulo de torção do nanotubo *quiral* de 1,3 nm de diâmetro. (e) Imagem de um MWCNT feita em um Microscópio eletrônico de transmissão em modo alta resolução (HRTEM). (f) Simulação computacional da estrutura de um MWCNT [96]

Existem muitas aplicações sugeridas para os nanotubos de carbono, especialmente em relação às suas propriedades de dureza, rigidez mecânica e condução elétrica [96-98] e as principais propostas para sua utilização são: nanocélulas para o armazenamento de hidrogênio [99], sensores para gases [100,101], displays [102,103], fotodetectores [104], FET's [105], nanofibras para a construção de compósitos ultra-resistentes [106], LEDs [107], lâmpadas [108], emissores de raios-X e micro-ondas [109].

As propriedades dos SWCNT são determinadas através da sua estrutura, definidas por um vetor de translação \mathbf{T} . Na Figura 9(a) é possível visualizar os vetores \mathbf{T}_1 e \mathbf{T}_2 que determinam nanotubos com diferentes propriedades. Quando o nanotubo é formado seguindo a orientação do vetor de translação \mathbf{T}_2 (perpendicular ao lado do hexágono), gera nanotubos do tipo *armchair*, conforme Figura 9(b) e quando o nanotubo é formado seguindo a orientação do vetor de translação \mathbf{T}_1 (paralelo aos lados do hexágono), gera os nanotubos do tipo zig-zag, conforme Figura 9(c). Qualquer outra posição do vetor \mathbf{T} gera nanotubos do tipo *quiral*, conforme Figura 9(d) e o vetor que descreve a direção de enrolamento da folha de grafeno, perpendicular ao vetor de translação \mathbf{T} , é chamado de vetor quiral (\mathbf{C}_h) [83,85,86].

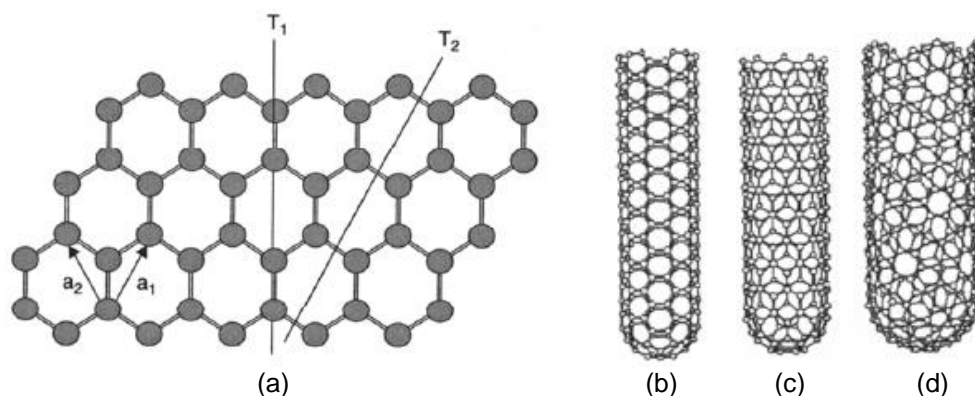


Figura 9. (a): Vetores de translação T_1 e T_2 que determinam a estrutura dos SWCNT; (b): estrutura do SWCNT tipo *armchair*, (c): estrutura do SWNT tipo ziguezague e (d): estrutura do SWCNT tipo quiral [85].

Os métodos usuais de fabricação de nanotubos de carbono, apresentados na Figura 10, são: descarga em arco-voltaico, desbaste por laser de alta potência, monóxido de carbono em alta pressão e temperatura (HiPco) e deposição a partir de vapor químico ou CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [110,111].

O método do arco elétrico (Figura 10(a)) consiste na geração de uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, em atmosfera inerte, utilizando baixas tensões e altas correntes. O método por ablação a laser (Figura 10(b)) consiste na irradiação de um alvo de grafite por meio de um laser de alta potência, vaporizando o material e coletando em um recipiente frio. O método HiPco (Figura 10(c)) consiste em um fluxo contínuo de monóxido de carbono em alta pressão e temperatura (30 a 50 atm, 900 a 1100 °C), que atua como matéria-prima e o de ferro pentacarbonil $Fe(CO)_5$ que atua como catalisador [111-113]. O método CVD (Figura 10(d)) consiste na geração de carbono gasoso a partir de uma solução precursora sobre nanopartículas formadas por metais de transição (Fe, Co, Ni) em meio de alta temperatura (de 550 °C a 1200 °C) e atmosfera inerte e por isso, este método apresenta vantagens sobre os anteriores, devido ao menor custo de processo por ocorrer em menor temperatura [114].

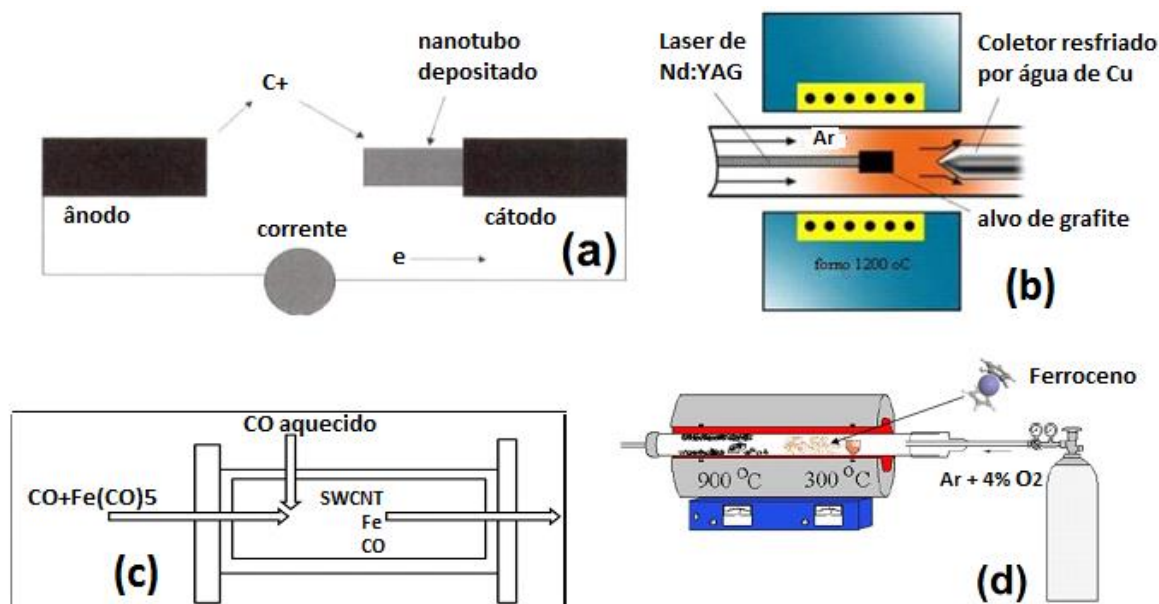


Figura 10. (a): Método arco elétrico, (b): Método ablação por laser [115], (c): Método HiPco [116], (d): Método CVD [95].

Com o método HiPco consegue-se SWCNT de alta qualidade (Figura 11(a)), com o diâmetro variando de 0,8 a 1,2 nm e comprimento variando de 100 nm a 1 μm , com poucos defeitos estruturais, onde tanto a pureza do nanotubo criado quanto o rendimento desta síntese chegam a atingir 97% [111,113]. Já o método CVD produz nanotubos com o diâmetro variando de 0,4 nm até 3 nm para os SWCNT e de 1,4 nm até 100 nm para os MWCNT, com comprimento médio de 4 μm (Figura 11(b)) e rendimento de 75% [114,117,118].

Devido às propriedades elétricas dos CNT, eles têm despertado grande interesse na comunidade da microeletrônica para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [97,114,119].

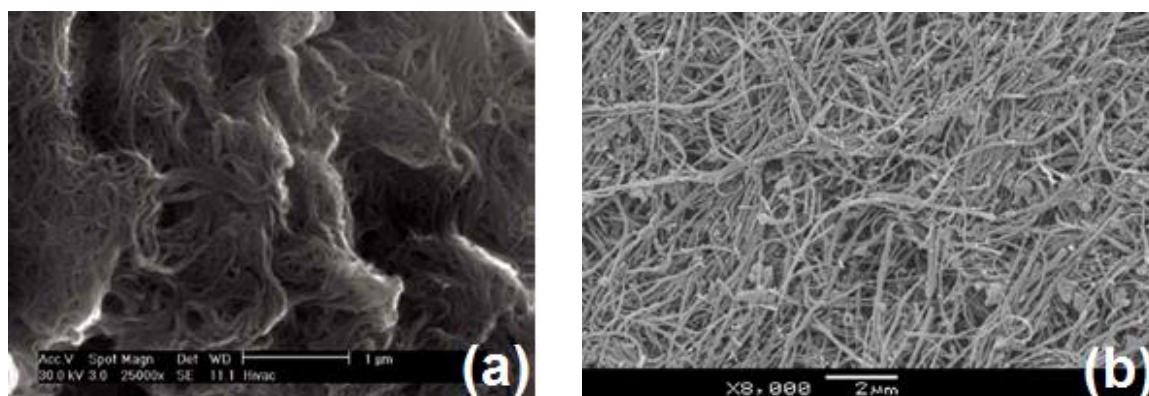


Figura 11. Imagens MEV de Nanotubos produzidos. (a): Método HiPco [120], (b): Método CVD [114]

2.3 POLÍMEROS CONDUTORES

Os estudos na eletrônica orgânica surgiram no início do século 20, quando ocorreram os primeiros estudos de fotocondutividade no escuro em cristais de antraceno, evoluindo posteriormente com a descoberta da eletroluminescência nos anos 1960 e com a síntese com dopagem (processo através do qual um polímero pode tornar-se eletricamente condutor devido à remoção de elétrons por meio de oxidação ou adição de elétrons por meio de redução) controlada de polímeros conjugados nos anos 1970 [121].

Até a década de 70, os polímeros orgânicos eram considerados isolantes apenas por serem compostos por macromoléculas com ligações σ fixas (ligações fortes) e ligações π relativamente localizadas (ligações mais fracas do que as ligações σ), conforme exemplo apresentado na Figura 12 para a molécula do Etileno (C_2H_4), que é o monômero do polietileno [122]. Monômero é uma molécula ou composto que se junta a outros para formar um dímero, trímero ou polímero [123].

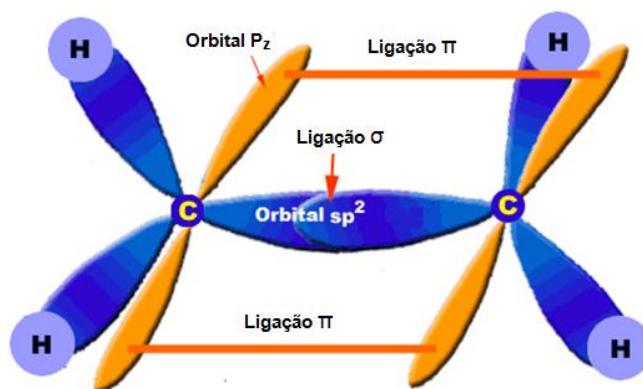


Figura 12. Estrutura orbital do Etileno, apresentando as ligações π e σ [122].

No entanto, um grande avanço na pesquisa sobre polímeros orgânicos ocorreu a partir de 1977, pela descoberta acidental da condutividade no poliacetileno conjugado dopado com iodo à temperatura ambiente, pelo Prof. Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba, no Japão, confirmado pelos pesquisadores Alan J. Heeger da Universidade da Califórnia e Alan G. MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia, ambas nos EUA [124].

Foi confirmado que condutividade atingiu valores de 10^3 S.cm^{-1} , significando um aumento de 10^{10} vezes na condutividade do poliacetileno dopado se comparado

ao poliacetileno sem dopagem, que é isolante. Esta descoberta mudou a ideia que se tinha até esta época de que os polímeros orgânicos eram isolantes, estabelecendo um novo campo de pesquisa, o campo dos polímeros condutores ou metais sintéticos [124].

Estes polímeros pertencem à classe dos polímeros conjugados, onde a principal característica é a alternância de ligações duplas e simples entre átomos consecutivos de carbono ao longo da cadeia, possibilitando a condução da corrente elétrica. A Figura 13 mostra três exemplos de polímeros conjugados [125].

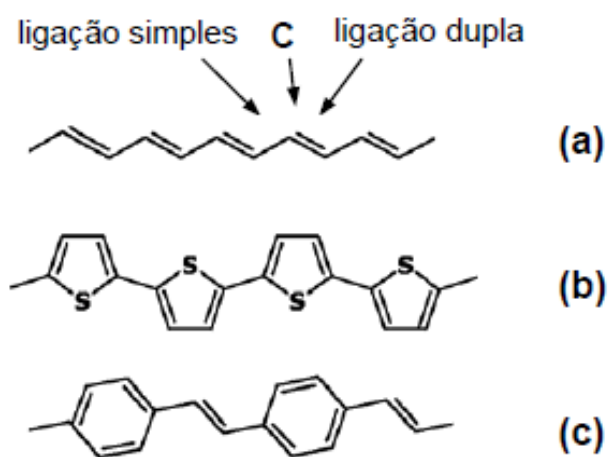


Figura 13. Alguns exemplos de polímeros conjugados. (a): Poliacetileno, (b): Politiofeno e (c): Poli (p-fenileno vinileno) [125].

Entretanto, a condução da corrente elétrica nos polímeros ocorre de maneira diferente da condução da corrente elétrica nos metais. Nos metais, o deslocamento dos elétrons é facilitado devido à nuvem eletrônica formada pelos elétrons livres dos átomos do metal, enquanto que, nos polímeros conjugados, a corrente elétrica flui por meio de pares de elétrons das ligações π (ligações covalentes) entre os dois átomos de carbono da cadeia do polímero com hibridização sp^2 , sendo este sistema π -conjugado formado pela sobreposição de orbitais p_z do carbono e pela alternância das ligações carbono-carbono, característica eletrônica comum em polímeros condutores. Em alguns sistemas, notadamente como a Polianilina, os orbitais p_z do nitrogênio e os anéis aromáticos (com 6 carbonos - C_6) também são parte do sistema conjugado [126,127].

Nos materiais sólidos, a disposição das bandas de energia externas e a maneira como elas são preenchidas definem as propriedades elétricas do material.

A energia correspondente ao nível mais elevado do estado preenchido por elétrons a 0 K é chamada energia de Fermi (E_F). Quando o número de estados disponíveis na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC) forem iguais, o nível de Fermi estará no centro da banda proibida (*bandgap*). A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons fracamente ligados ao núcleo do átomo, onde o último orbital atômico ocupado define a valência do elemento químico e a banda de condução é o próximo nível energético permitido, acima da banda de valência [128].

Para semicondutores e isolantes, a BV é separada da BC por uma lacuna na banda de energia, chamada de *bandgap*, que varia de isolante para semicondutor e condutor. Para que os elétrons consigam sair da banda de valência e alcançar a banda de condução, é necessário o fornecimento de energia para vencer esta *bandgap*, chamada de energia de *gap* (E_G), que é suficiente para elevar um elétron da parte superior da banda de valência até a parte inferior da banda de condução [71,129-131]. O valor da energia de *gap* necessária para elevar um elétron da banda de valência até a banda de condução define se o material é condutor, semicondutor ou isolante. Existe um valor limiar definido para esta energia, abaixo do qual o material é semicondutor e acima deste valor definido o material é isolante. No entanto, não existe consenso para este valor limiar. Por exemplo, alguns autores definem que este limiar é de 2,5 eV [71] enquanto que outros definem que o valor é de 3 eV [132] ou de 4 eV [129]. De qualquer forma, segundo o diagrama de Fermi apresentado na Figura 14, no qual a energia de Fermi (E_F) está localizada próxima ao centro da *bandgap*, pode-se observar que a *bandgap* não existe para os condutores, é relativamente estreita para os semicondutores e é relativamente larga para os isolantes [71,129,130,133].

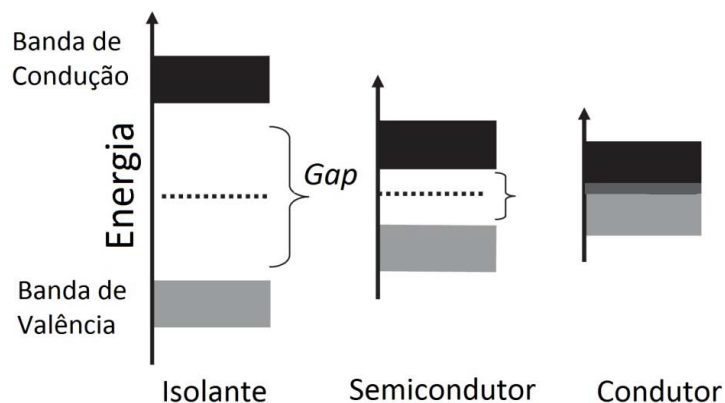


Figura 14. Diagrama de Fermi. *Bandgap* para isolante, semicondutor e condutor [114].

Se considerarmos a probabilidade ocupação das bandas de energia, a Equação 1 abaixo calcula a probabilidade de encontrar elétrons nas bandas de valência e condução, onde $f(E)$ é a probabilidade de ocupação, E é a energia do sistema, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura [134].

$$f(E) = 1/[1+e^{(E-E_F)/kT}] \quad \text{Equação 1}$$

Em $T=0$ os elétrons da banda de valência (BV) ocupam até o nível de Fermi e acima deste está vazio. Com o aumento da temperatura para valores de $T>0$, aumenta-se a probabilidade de elétrons adquirirem uma energia maior que E_f e passem à banda de condução (BC), pois à medida que T aumenta, E_f diminui [131].

No caso de E (da curva de energia) ser igual à energia de Fermi, a probabilidade de encontrar elétrons de alta energia e de baixa energia é de 50%, conforme representado na curva da Figura 15.

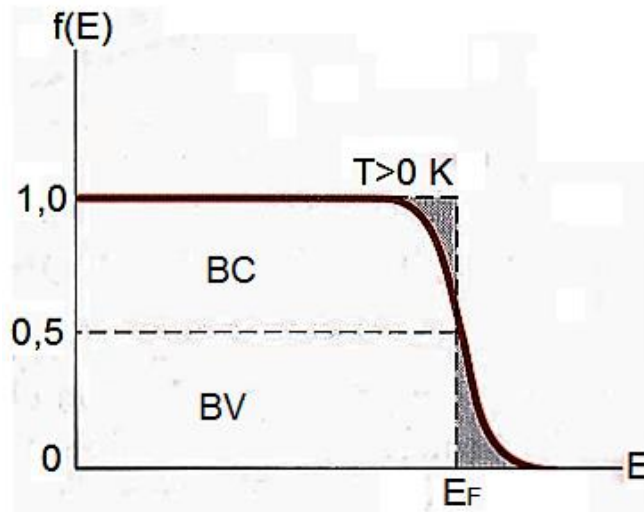


Figura 15. Diagrama de Fermi [131].

Como a curva é assimétrica em relação à E_F , quando o número de estados disponíveis nas BC e BV foram iguais, o nível de Fermi estará no centro da banda proibida. No caso de semicondutores, quando for do tipo n , o número de elétrons na banda de condução é maior que no semicondutor intrínseco apesar da densidade de estados ser a mesma e o nível de Fermi é então deslocado para cima, próximo da

BC. No semicondutor do tipo *p* funciona ao inverso, com o nível de Fermi deslocado para baixo, afastando-se da BC [134].

Quanto aos polímeros condutores, esta classe de polímeros tem despertado o interesse da comunidade científica desde a descoberta do poliacetileno condutivo, devido às suas propriedades únicas, tais como as propriedades elétricas que variam de isolante para semicondutor e condutor através de processo de dopagem e estas propriedades podem ser reversíveis pelo processo desdopagem [43,44,124].

Em geral, a condutividade de um isolante é inferior a $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, a de um metal é superior a 10^3 S.cm^{-1} e a de um semicondutor está entre 10^{-1} e $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, dependendo do grau de dopagem [124,135].

A Figura 16 apresenta a possibilidade de variação da condutividade dos polímeros conjugados que, em função do grau de dopagem, podem ser comparáveis a isolantes, semicondutores e metais.

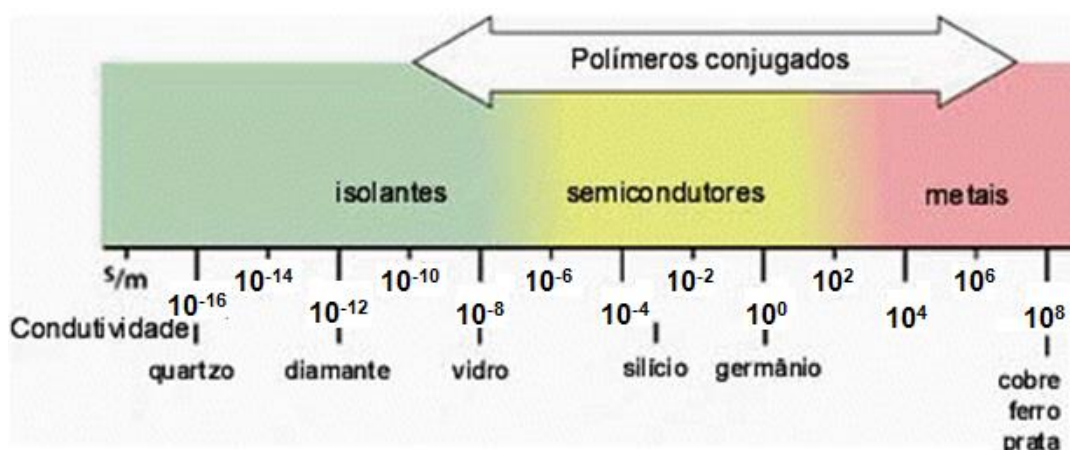


Figura 16. Comparação da condutividade dos polímeros conjugados com alguns materiais isolantes, semicondutores e condutores [135].

Devido a estas propriedades, os polímeros condutores apresentam-se promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como transistores de efeito de campo, diodos emissores de luz, células solares, blindagem de interferência eletromagnética, materiais absorventes de microondas, baterias recarregáveis, supercapacitores, dispositivos eletrocromáticos, sensores (de gás, químicos e bioquímicos), músculos artificiais, etc., e desde então, muitos trabalhos de pesquisa em polímeros conjugados como polianilina, polipirrol, politiofeno, polyindol, polycarbazol, polifluoreno, etc. demonstraram o seu potencial para estas aplicações [124,125,136-140].

A Figura 17 apresenta aplicações conhecidas e propostas para os polímeros condutores em função das suas propriedades.

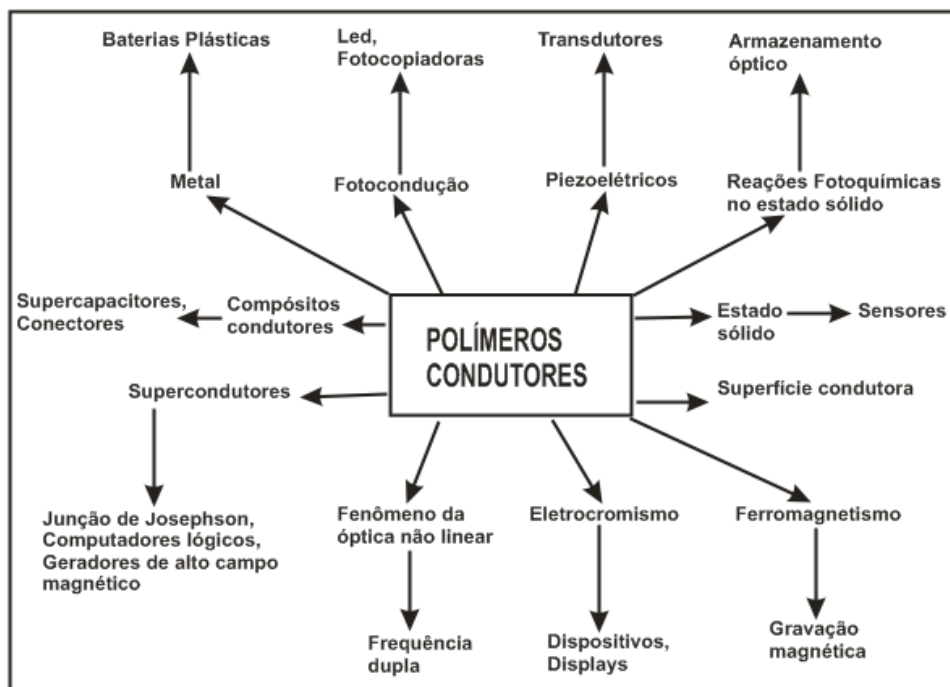


Figura 17. Aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores [141].

2.3.1 Polianilina

Desde o interesse despertado na comunidade científica pela classe dos polímeros condutores orgânicos, a partir da descoberta do poliacetileno condutivo em 1977 [43,44], a polianilina (PANI) tem recebido grande atenção devido às suas propriedades eletrocromáticas, boa estabilidade em condições ambientais, variação da condutividade, facilidade de síntese, baixo preço do monômero, etc. Diferentemente da maioria dos polímeros conjugados, a PANI pode ser dopada por protonação por ácido (*doping*) ou base (*de-doping*), tornando a PANI atrativa para uso como metal sintético [142,143].

O polímero polianilina foi descoberto em 1862, reportado inicialmente como corante conhecido como *black aniline*, quando foram efetuados alguns estudos do eletrocromismo. Entretanto, apenas na década de 1980, as suas propriedades elétricas foram estudadas [114].

A polianilina é composta por anéis aromáticos com unidade definida de repetição e esta unidade de repetição, apresentada na Figura 18, é composta por uma porção que possui um anel quinóide (porção oxidada, definida como $1-y$) e por uma porção benzenóide que contém dois anéis aromáticos (porção reduzida, definida como y), nos quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é o responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação [114].

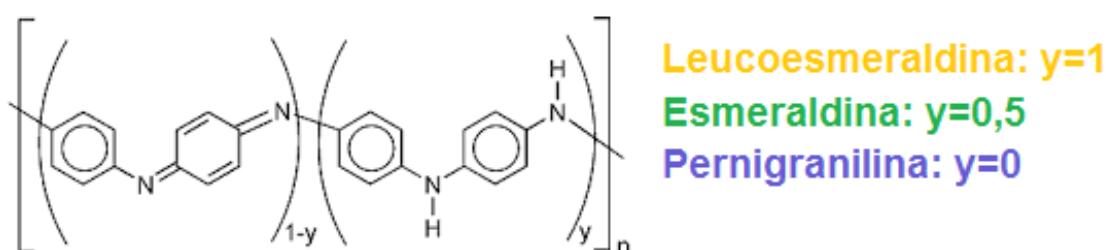


Figura 18. Unidade de repetição da Polianilina – porção oxidada ($1-y$) e porção reduzida (y) [144]

A proporção entre as unidades oxidadas e reduzidas resulta em três estados de oxidação distintos, conforme Figura 19: a leucoesmeraldina ($y=1$), de cor amarela, é o estado mais reduzido, a esmeraldina ($y=0,5$), de cor verde, é o estado intermediário e a pernigranilina ($y=0$), de cor violeta, é o estado mais oxidado.

Tanto a leucoesmeraldina quanto a pernigranilina são isolantes elétricos e somente a protonação da base esmeraldina dá origem à forma condutora do polímero, o sal esmeraldina, promovendo um aumento da condutividade de aproximadamente $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ para valores maiores que 1 S.cm^{-1} , valor comparável ao encontrado em semicondutores. Valores de até 10^3 S.cm^{-1} foram obtidos através de polimerização em dispersão auto-estabilizada, mostrando o efeito das condições experimentais nas propriedades do material [114,145].

As estruturas protonadas são chamadas de sais, enquanto que as não protonadas são chamadas de bases. Esta protonação pode ocorrer através de diversos ácidos, apresentando a vantagem de ser reversivelmente desprotonada [114,140].

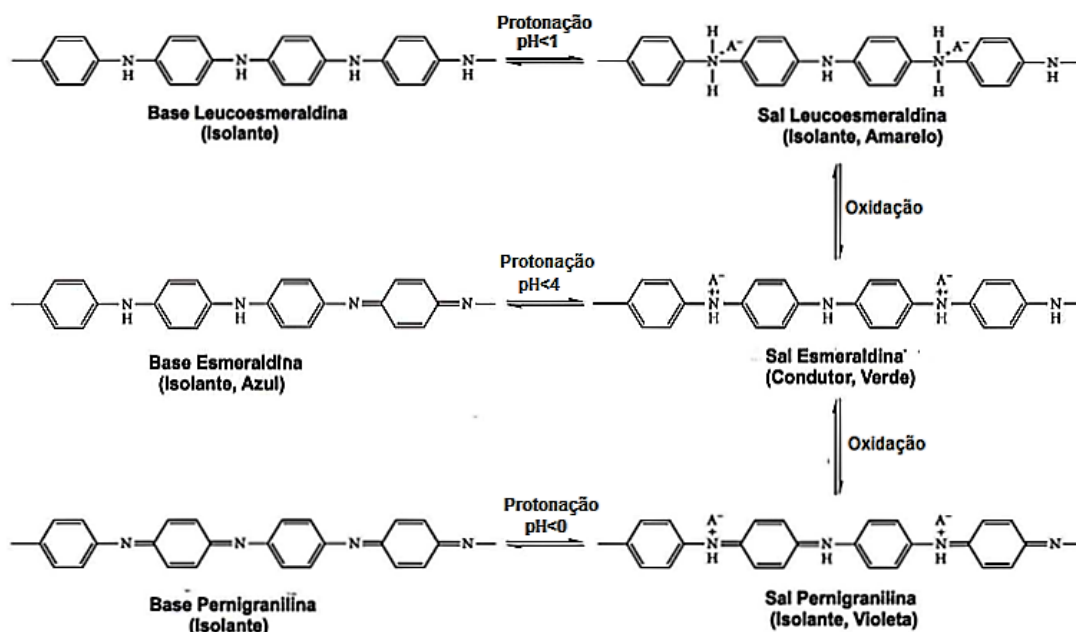
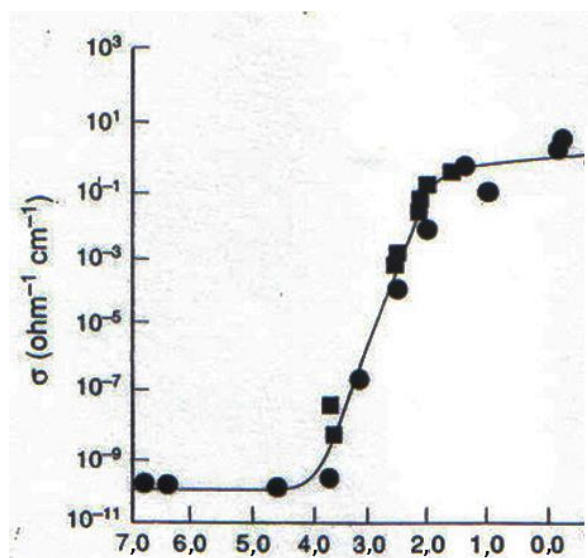


Figura 19. Estados de oxidação da polianilina [114].

Na PANI, o pH da solução aquosa tem grande influência sobre a sua condutividade. A Figura 20 é um exemplo de como ocorre a variação da condutividade da PANI em função do pH da solução aquosa. Neste exemplo, foi utilizada uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), onde a condutividade varia de aproximadamente $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ em pH 7,0 até aproximadamente 10^1 S.cm^{-1} em pH 0,0 [146,147].



pH de equilíbrio da solução aquosa de HCl

Figura 20. Condutividade da base esmeraldina em função do pH de protonação. Os símbolos de círculos e quadrados representam duas séries independentes de experiências [146].

Os materiais orgânicos também têm se mostrado promissores para aplicações em dispositivos, tais como camada ativa para Transistores de Filmes Finos (*Thin Film Transistors* ou TFTs), para a fabricação de heterojunção solar orgânica [47] e diodo orgânico emissor de luz [48], havendo desde então um grande avanço tecnológico na área de materiais sintéticos, como os polímeros para aplicação em semicondutores e dispositivos [47,148].

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Um compósito é um material multifásico feito artificialmente, com a finalidade de combinar as melhores características de cada um dos materiais componentes, onde as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades dos componentes das fases, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa [15,71].

Um nanocompósito, por sua vez, é um compósito no qual pelo menos uma das fases possui ao menos uma dimensão na escala nanométrica incorporada em algum tipo de matriz [71,149]. Nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono (CNT) apresentam-se como alternativas para obtenção de materiais com propriedades melhores do que as apresentadas pelos polímeros isolados, tais como rigidez mecânica, condutividade elétrica e estabilidade térmica [89,143,150-152].

Para obtenção dos compósitos poliméricos com nanotubos de carbono, os métodos mais usuais são a mistura direta dos materiais, a polimerização *in situ* e a polimerização eletroquímica, entretanto, esta última pode levar à ruptura dos tubos [14,153]. Nos compósitos poliméricos através da polimerização *in situ*, utilizada na obtenção de filmes automontados, os CNT podem estar dispersos na matriz ou recobertos por uma capa formada pelo polímero [153-155]. Estes nanocompósitos apresentam um aumento imediato da condutividade em relação à condutividade do polímero puro devido à criação de caminhos condutores (pelos nanotubos de carbono), através do polímero. Foi observado que nanocompósitos de PANI/CNT mostraram um aumento de quase duas ordens de grandeza na condutividade em relação à PANI pura. Outra decorrência imediata observada pela incorporação de CNT no compósito é o aumento da condutividade térmica do polímero [15,156,157].

Os compostos poliméricos bons condutores de eletricidade também tem sido pesquisados para aplicação em proteção contra interferência eletromagnética devido a sua flexibilidade, leveza, resistência à corrosão e facilidade de processamento. No entanto, para esta aplicação, um material compósito depende de outros fatores além da condutividade, tais a constante dielétrica e o espectro de absorção de frequências [158]. Para este tipo de aplicação em escala industrial, são necessários polímeros com condutividades maiores que 1 S.cm^{-1} [156]. Assim, para atingir esta condutividade, os nanotubos de carbono têm sido estudados em nanocompósitos com diversos polímeros, incluindo polimetil metacrilato (PMMA), polianilina (PANI), polipirrol, poliestireno, entre outros, como possíveis materiais leves e eficazes para estas aplicações [152,158].

Para os compósitos com grafeno, a aplicação imediata mais provável é utilizando em dispositivos para armazenamento de energia, dispositivos nano eletrônicos e nano máquinas [90,159]. Os principais métodos de síntese desses nanocompósitos incluem a mistura direta dos materiais, a polimerização *in situ* e a polimerização eletroquímica [119,160,161]. Uma opção interessante de uso é o pó de grafeno em baterias elétricas, pois a grande razão entre superfície e volume e a alta condutividade do pó de grafeno pode levar a melhoria na eficiência das baterias, substituindo as nanofibras de carbono usadas nas baterias modernas [90].

2.5 TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO (FET)

No Transistor de Efeito de Campo (FET), o fluxo de portadores de carga entre fonte e dreno (corrente elétrica I_D) é controlado pela largura do canal. O controle desta largura é feito pela aplicação de um potencial elétrico no *gate*, que gera um campo elétrico transversal ao canal. Variando-se este potencial, varia-se o campo elétrico transversal aplicado o que, por sua vez, provoca a variação na largura do canal. Em consequência, há uma variação do número de portadores de carga nesta região [13-15].

Um FET pode funcionar no modo *acumulação* (Figura 21(a)), onde o canal é formado no semicondutor pelo campo elétrico transversal gerado pela aplicação de tensão no *gate*, criando uma acumulação de portadores no semicondutor e aumentando a condutividade entre fonte-dreno. Ele também pode funcionar no modo

depleção (Figura 21(b)), onde um canal condutor é formado na construção do dispositivo e para este tipo de FET, a polarização do *gate* atua de modo a diminuir a condução do canal e aumentar a resistência ao fluxo dos portadores de carga disponíveis para o transporte entre fonte-dreno [162,163].

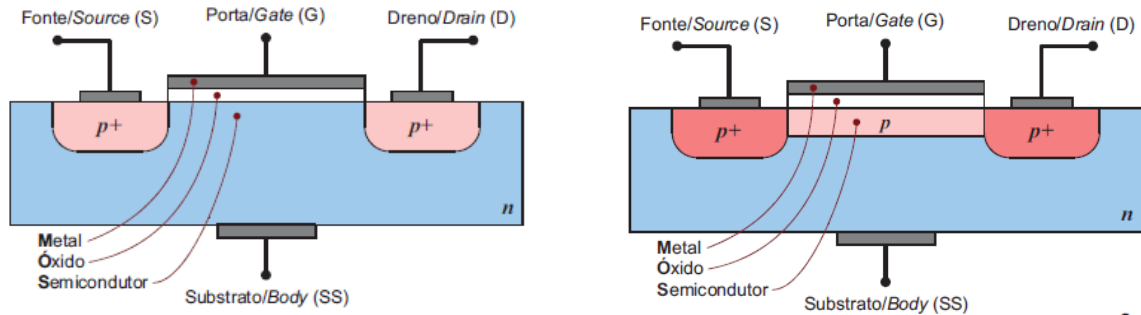


Figura 21. MOSFET tipo P. (a): Modo acumulação e (b): Modo depleção [164].

Apesar do FET ter sido descoberto antes do transistor bipolar [165,166], seu uso somente se intensificou após a evolução da eletrônica digital pela possibilidade de integração em muito larga escala (VLSI). Desde o final dos anos 70, um tipo de FET com *gate* isolado com óxido de metal, o MOSFET (*Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) tornou-se extremamente popular devido às suas características de alta impedância de entrada da ordem de 10^{14} a $10^{15} \Omega$ [41], ser fisicamente menor e ter processos de fabricação mais simples que o transistor de junção. Essas características possibilitaram o desenvolvimento de circuitos VLSI de lógica digital e memória completos, utilizando apenas transistores do tipo MOSFET, tais como em processadores e chips de memória atuais [15,38].

Um FET pode ser caracterizado através da sua curva característica ($V_{DS} \times I_D$), onde a corrente (I_D) é função da tensão variável fonte-dreno (V_{DS}) para uma dada tensão constante aplicada entre fonte-*gate* (V_{GS}). Ele também pode ser caracterizado pela sua curva de transcondutância ($V_{GS} \times I_D$), a qual representa a condutância do FET em função da tensão aplicada entre fonte-*gate* (V_{GS}), onde a corrente (I_D) é função da tensão V_{GS} , obedecendo a equação de Shockley (Equação 2), onde: (I_D) é a corrente de dreno, (I_{DSS}) é a corrente máxima de dreno, (V_{GS}) é a tensão entre *gate* e fonte, (V_p) é a tensão de corte entre *gate* e fonte (*pinch-off*) [167]:

$$I_D = I_{DSS} \cdot [1 - (V_{GS}/V_p)]^2, \quad \text{(Equação 2)}$$

Outras características importantes para o FET são a mobilidade dos portadores de carga e a razão *on/off* [51,52].

Os semicondutores inorgânicos apresentam alta mobilidade (10^2 a $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) devido a sua alta cristalinidade, pureza e baixo número de defeitos estruturais, enquanto que os polímeros são materiais de baixa mobilidade de portadores ($< 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), pois, além de apresentarem um grande número de defeitos estruturais, neles o transporte de carga ocorre por *hopping* (saltos), dentro de posições aleatórias e energeticamente desordenadas, de estados localizados [141,168,169].

Em polímeros conjugados a mobilidade tende a aumentar com a temperatura, sugerindo que o *hopping* termicamente ativado é um dos mecanismos de condução [170]. No entanto, a dependência da mobilidade com a temperatura não é tão clara, exceto nos dois extremos da escala. Em materiais com alta mobilidade ($\mu > 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), a mobilidade varia com o inverso da temperatura, porém em materiais de baixa mobilidade ($\mu < 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), a temperatura tem pouca influência sobre a mobilidade [13]. Em metais, com o aumento da temperatura, a mobilidade diminui, a energia cinética dos elétrons e a agitação térmica dos átomos aumentam, aumentando a resistividade [171].

2.5.1 Transistor de efeito de campo orgânico (OFET)

O interesse em semicondutores orgânicos foi reavivado na década de 80 após o sucesso na fabricação de TFTs a partir de polímeros conjugados. Igualmente contribuiu para o interesse, a fabricação de uma célula solar a partir de materiais orgânicos [47,121], e de diodos eletroluminescentes de alto desempenho a partir de polímeros conjugados [48,121]. Desde então, o interesse nesses materiais vem crescendo continuamente.

Os materiais orgânicos têm se mostrado promissores como camada ativa para Transistores de Filmes Finos (*Thin Film Transistors* - TFTs) para aplicações potenciais como elementos de chaveamento em *displays* e *smart cards*, devido a seu menor custo de produção comparado aos componentes fabricados com materiais inorgânicos. Isso ocorre porque eles são compatíveis com uma gama de

substratos e podem ser depositados por solução, o que propicia a fabricação de dispositivos em larga escala, assim como a fabricação de *displays* flexíveis [13,15].

Entretanto, a aplicação dos polímeros condutores em eletrônica e optoeletrônica frequentemente requer altas densidades de corrente que só podem ser alcançados por polímeros altamente dopados ou com altos níveis de injeção de carga, uma vez que os polímeros são materiais de baixa mobilidade de portadores (tipicamente $< 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), porém, com alta densidade de portadores de carga (de 10^{21} a 10^{23} cm^{-3}) [141,169], e dependendo do polímero/nanocompósito utilizado e da sua condutividade, a mobilidade apresenta uma grande variação em função das características do polímero/nanocompósito.

A razão *on/off*, que é um importante fator de funcionamento do FET [141,168], é fortemente dependente dos processos de fabricação e purificação do polímero e os FETs orgânicos (OFETs) podem apresentar razões *on/off* tão elevadas quanto os FETs inorgânicos, dependendo do processo de purificação e fabricação, onde podem atingir desde valores menores que 10^1 até valores da ordem de 10^5 a 10^8 [51,58,172-175], no entanto, a maioria dos OFETs conseguem razões *on/off* relativamente baixas [52].

Em aplicações da PANI como camada ativa semicondutora em OFET, as curvas $V_{DS} \times I_D$ são aproximadamente lineares para uma polarização negativa no *gate*, provavelmente devido à acumulação de portadores de carga positivos na superfície do filme de PANI, e quanto mais negativa é a tensão aplicada no *gate*, maior é a condução na camada superficial e a maior inclinação da curva de $V_{DS} \times I_D$ para um mesmo V_{DS} [37,176].

Em OFETs usando compósitos de PANI/CNT como camada ativa, a introdução de CNT no polímero condutor oferece uma nova rota para reforço mecânico do polímero, e também, introduz novas propriedades eletrônicas devido a alterações morfológicas e a interação eletrônica entre os materiais. Devido aos CNT terem uma alta densidade de portadores e uma alta mobilidade de buracos [49,50], busca-se uma melhoria no desempenho dos OFETs com a introdução de nanotubos de carbono no material semicondutor orgânico, pois eles não somente permitem que os portadores de carga sejam transportados através de caminhos de percolação criados através dos nanotubos, mas também ajudam a melhorar a mobilidade [50].

A eletrônica orgânica vem se destacando na pesquisa de novos materiais semicondutores para determinadas aplicações. Entretanto, a aplicação desta

tecnologia será determinada pela sua capacidade de atender a aplicações de interesse de mercado, o que conduzirá a mais pesquisas e ao maior desenvolvimento dos OFETs [46].

Neste capítulo é descrita a metodologia de síntese, fabricação, caracterização e testes para os diversos compósitos estudados. Todas as etapas foram realizadas em atmosfera ambiente. Em todas as sínteses para obtenção de filmes finos automontados, foi utilizado o processo da polimerização interfacial (síntese bifásica), desenvolvido pelo Grupo de Química de Materiais (GQM) [153], havendo apenas variação nas condições e proporção dos componentes da síntese.

3.1 SÍNTESE DOS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS

A rota de síntese utilizada neste trabalho para obtenção de filmes finos foi baseada no trabalho de Salvatierra *et al.* [114,119]. Porém, os filmes utilizados neste trabalho foram preparados com adequação no volume/massa dos componentes da síntese interfacial para obtenção de outros valores de condutividade elétrica de acordo com a necessidade para os dispositivos.

Para obtenção dos filmes finos automontados de polianilina com nanotubos de carbono multicamadas (PANI/MWCNT), a síntese foi feita utilizando CNT, anilina ($C_6H_5NH_2$ - Across[®]), persulfato de amônia (PSA, $(NH_4)_2S_2O_8$ - Across[®]), tolueno (C_7H_8 - Carlo Elba[®]) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 - Merk[®]). A anilina foi bi-distilada antes do uso, enquanto que o persulfato de amônia, o tolueno e o ácido sulfúrico foram utilizados conforme foi recebido do fornecedor [153].

Nesta síntese, uma massa de CNT variando de 0,075 a 1,2 mg foi dispersada em 20 mL de tolueno em banho de ultrassom (37 kHz, 154 W) durante 40 minutos. Em sequência, foram adicionados 30 μ L de anilina à dispersão, com o sistema sendo mantido em banho de ultrassom por mais 30 minutos.

A mistura resultante foi transferida para outro frasco contendo 20 mL de solução aquosa de H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} contendo 19 mg de PSA e esse sistema de duas fases foi mantido sob agitação magnética a 1000 rpm durante 22 horas [153].

Após esse tempo, o sistema foi desligado e um filme verde e transparente formou-se na interface líquido-líquido, conforme representado na Figura 22. Como

na síntese formam-se alguns produtos indesejáveis, tais como fibras, oligômeros e íons, a solução foi substituída diversas vezes por tolueno novo e solução aquosa de H_2SO_4 diluída (pH 6) para proceder a lavagem do filme [153].

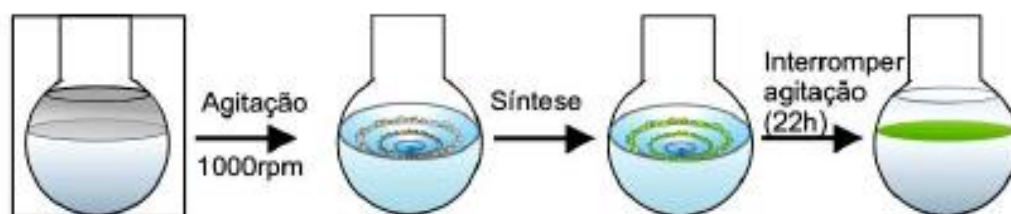


Figura 22. Formação do filme auto montável de PANI/CNT [153].

Os nanotubos de carbono empregados nesta síntese são do tipo multicamadas (MWCNT), preenchidos com ferro ou óxido de ferro, produzidos pelo GQM através do método CVD. Nesta preparação, a massa de nanotubos de carbono produzida também apresenta uma grande quantidade de outros produtos ou estruturas que não são nanotubos, tais como carbono amorfo ou grafite, formados durante o processo de síntese, que foram removidas através do uso do ácido trifluoracético (TFA - Vetec[®]) e tolueno em ultrassom. A diferença entre os CNT não tratados (*pristine*) (Figura 23(a)) e tratados por meio desse processo (Figura 23(b)) pode ser observada, onde se pode verificar que os nanotubos limpos através deste processo estão praticamente livres de outras estruturas [153].

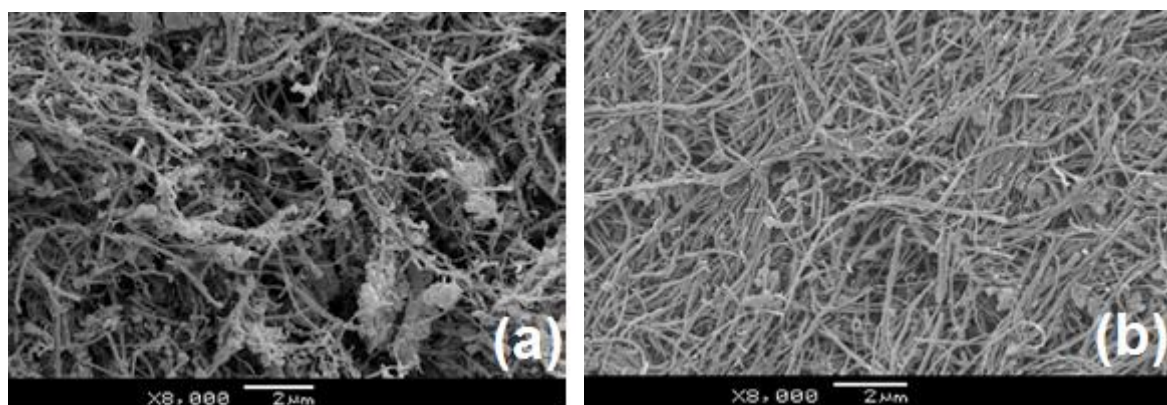


Figura 23. Imagens MEV de CNT. (a): Não tratados, (b): Tratados [153].

3.2 SÍNTESE DOS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES

Para obtenção dos filmes finos automontados de polianilina com nanotubos de carbono de paredes simples (PANI/SWCNT), a síntese foi realizada baseada naquelas executadas por Souza *et al.* [65], seguindo o mesmo processo da polimerização interfacial [119], porém com adequações de volume/massa dos componentes para obter as condutividades desejadas.

Em um béquer contendo 20 mL de tolueno, foi adicionado 0,01 mg de SWCNT, com a mistura sendo dispersa em um banho de ultrassom da mesma forma que na síntese de PANI/MWCNT. Em seguida, a anilina foi adicionada (10 ou 20 μL) à dispersão dos CNT e esta mistura foi vertida para outro béquer contendo APS (6,35 mg e 12,7 mg do composto com 10 μL e 20 μL , respectivamente) previamente dissolvida em 30 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} . A mistura foi mantida em agitação de 1500 rpm por 22 horas. Após o sistema ser desligado, um filme verde automontado formou-se na interface líquido-líquido. Então, a fase orgânica foi trocada cinco vezes por 5mL de tolueno a fim de remover qualquer produto secundário. A seguir, a fase aquosa foi substituída cinco vezes por H_2O milli-Q, trocada por uma solução de NH_4OH 10% (v/v) e finalmente trocada por H_2O milli-Q até atingir o pH 8. Após esse processo, o filme automontado tornou-se azul, que é a cor característica da esmeraldina base.

Os nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) utilizados nesta síntese foram fornecidos pela Unydim[®] [177], fabricados pelo método HiPCO, com comprimentos entre 100 nm e 1000 nm e o diâmetro individual de 0,8 a 1,2 nm, sendo utilizados conforme recebidos do fabricante. A Figura 24 apresenta uma imagem dos SWCNT feita pelo microscópio de transmissão (MET).

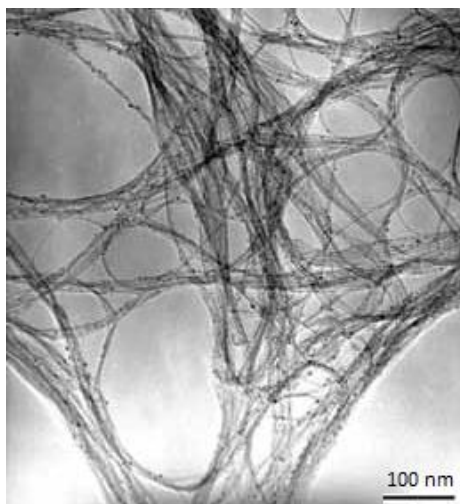


Figura 24. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do SWCNT [120].

Para as análises dos filmes e dos dispositivos, doravante será utilizada a nomenclatura PANI+X% CNT para as amostras, onde X representa a proporção em porcentagem, baseada na razão de massa de nanotubos para o volume de anilina.

3.3 SUBSTRATOS PARA MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO

Os dispositivos foram montados sobre substratos de vidro preparados para essa finalidade, com contatos de alumínio aplicado sobre os mesmos por evaporação e separados por um canal com 8 μm de largura. Um filme de polímero/compósito foi aplicado sobre os mesmos. Primeiramente, os substratos de vidro foram limpos em solução de água deionizada com hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio na proporção de 100:20:20 aquecida a 100 °C durante 30 minutos, enxaguados três vezes em água deionizada e secos com Nitrogênio. Depois disso, uma microfibras de carbono de 8 μm de diâmetro foi aplicada diretamente sobre os substratos de vidro limpos para permitir a criação de um canal por sombreamento. Em seguida, foram evaporados contatos de alumínio por evaporação térmica em uma câmara de vácuo (5×10^{-6} mbar) sobre os substratos. Após a evaporação, a microfibras foi removida, criando assim um canal de 8 μm entre os contatos por meio de sombreamento (Figura 25).



Figura 25. Contatos em alumínio sobre o substrato com o sombreamento do canal.

3.4 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS COM OS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS

Para os testes com os filmes de polianilina com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (PANI/MWCNT), a PANI, na forma de sal esmeraldina, foi protonada em pH 6. Após a aplicação do filme nos dispositivos, com a formação de uma área ativa de $38,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ na região do canal (área de contato do filme no topo do contato de fonte), foi feito a limpeza do excesso de filme utilizando um *cotonete* umedecido em água deionizada. Em seguida, a fim de remover a água inserida no processo de limpeza, o substrato foi seco em uma estufa a 60°C por 30 minutos, em atmosfera não controlada.

A fim de proteger os filmes do ambiente, foi aplicada uma camada isolante de PMMA sobre o mesmo por *spin coater* a 800 RPM durante 60 s, formando uma película isolante com espessura aproximada de 540 nm. A solução isolante de PMMA foi preparada na razão de 60 mg de PMMA para 1 mL de clorofórmio destilado, com agitação mecânica durante 10 minutos à temperatura ambiente. A Figura 26 representa o processo para construção dos dispositivos.

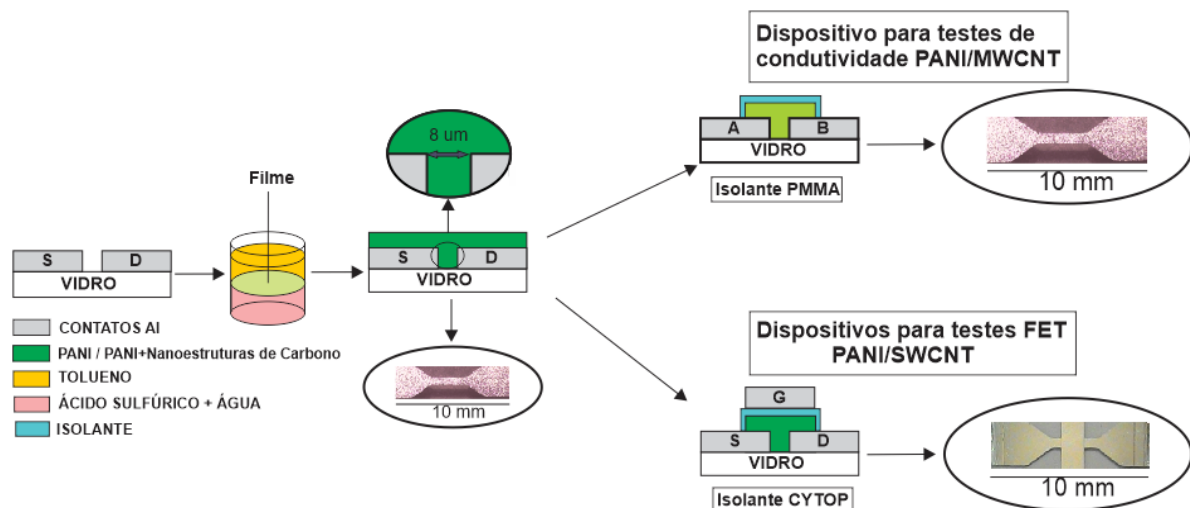


Figura 26. Representação esquemática da construção dos dispositivos

3.5 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS COM OS FILMES DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES

A PANI utilizada nos compósitos de polianilina com nanotubos de carbono de paredes simples (PANI/SWCNT) é a base esmeraldina, que é muito resistiva, apresentando uma condutividade elétrica em torno de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$.

Antes da montagem dos dispositivos na geometria FET, foi verificado o efeito da temperatura, na qual os testes são realizados, sobre os portadores de cargas e a condutividade dos filmes devido a correntes de despolarização termicamente estimuladas. Para tanto, foi montado um tipo específico de dispositivo para avaliar o efeito dessas correntes de despolarização.

3.5.1 Montagem dos dispositivos para testes de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC)

Para realização destes testes, foi realizada uma montagem específica na forma de um capacitor de placas circulares planas e paralelas, a fim de avaliar as cargas armazenadas nos filmes de PANI e PANI/SWCNT pela polarização dos dipolos, e se estas cargas apresentam relaxação com a temperatura. Isso ocorre

porque quando um material dielétrico é sujeito à ação de um campo elétrico, ele pode sofrer alterações nas posições de equilíbrio das suas cargas moleculares e atômicas [178].

Nesta montagem, foram utilizados substratos de vidro quadrados e finos para permitir a rápida passagem do calor (lamínula de 18 mm x 18 mm x 0,25 mm) que primeiramente foram limpos conforme descrito no item 3.3.

Os dispositivos foram então montados em atmosfera ambiente, com o polímero/composto depositado entre dois eletrodos de alumínio circulares de 8 mm de diâmetro, criando assim duas placas metálicas paralelas e o filme como dielétrico. Nesta montagem, primeiramente foi metalizado um eletrodo diretamente no substrato de vidro e em seguida foi depositado o filme sobre o mesmo e finalmente foi metalizado o segundo eletrodo sobre o filme. A Figura 27 representa o processo de montagem.

Devido à dificuldade na montagem destes dispositivos, onde a porosidade do filme causava frequente ocorrência do curto-circuito entre os eletrodos, foi escolhido o dispositivo com filme de PANI pura e o dispositivo com a maior concentração SWCNT no composto, que é filme de PANI+0,1% SWCNT. Nessas amostras foi avaliada a intensidade das correntes de despolarização devido à influência do SWCNT no filme de PANI.

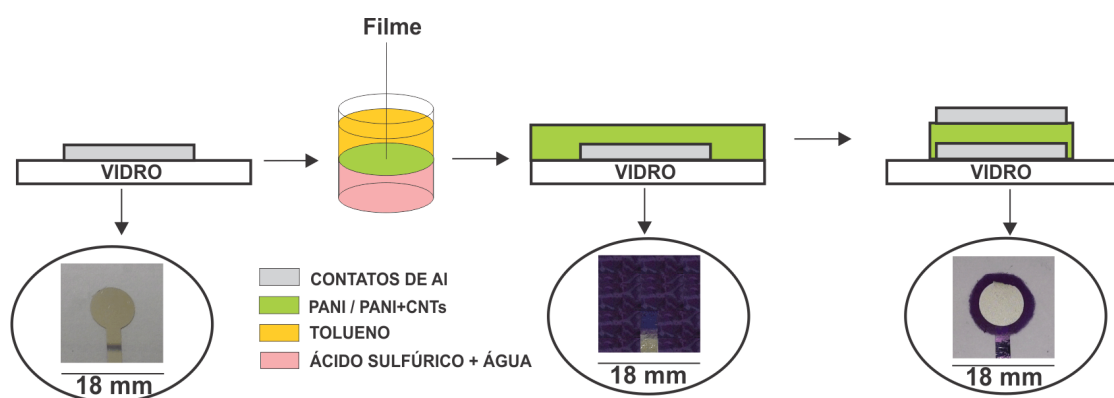


Figura 27. Representação esquemática da montagem de dispositivos para os testes de correntes de despolarização termicamente estimuladas.

3.5.2 Montagem dos dispositivos na geometria FET

Para avaliação dos dispositivos montados na geometria FET de PANI/SWCNT, os filmes criados na interface bifásica foram depositados sobre os substratos criados para esse fim, conforme a Figuras 25 e 26. A área de contato formada entre filme/eletrodo foi de $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ tanto para os filmes de PANI quanto para os filmes de PANI+0,05% SWCNT, enquanto que para o filme de PANI+0,1% SWCNT foi de $2,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$.

A fim de proporcionar uma camada isolante entre eletrodo de *gate* e o filme de PANI/compósito, foi aplicado o polímero organofluorado CYTOP[®] CTX-809 A (*Cyclic Transparent Optical Polymer*) diluído em solvente CT-solv180[®]. Tanto o CYTOP[®] quanto o solvente são fabricados pela AGC[®]. Este isolante apresenta ruptura dielétrica de 10 KV/0,1mm e constante dielétrica 2,1 a 2,2 [179]. A solução de CYTOP/solvente foi preparada numa proporção de 1:1 com agitação mecânica durante 10 minutos em atmosfera ambiente. A solução foi então aplicada sobre os filmes por centrifugação a 700 RPM durante 90 segundos e seca em uma estufa a 100 °C durante 60 minutos, em atmosfera não controlada. O resultado é um filme isolante com espessura de aproximadamente 450 nm. Após a secagem, o eletrodo de *gate* em alumínio foi evaporado sobre eles, conforme representado na Figura 26, que mostra o processo para construção dos dispositivos.

Para possibilitar a realização dos testes elétricos, foram colados condutores finos de cobre ($\varnothing = 300 \mu\text{m}$) sobre os contatos, usando cola epóxi condutora de prata (MG Chemicals[®]). Após a secagem da cola, o dispositivo estava pronto para ser testado pelo equipamento *Semiconductor Parameter Analyzer 4155C[®]*, da Agilent[®].

Tempos gastos em síntese, montagem e testes dos dispositivos utilizando os filmes de PANI/MWCNT e de PANI/SWCNT.

Para obtenção dos resultados nos estudos realizados, foram executadas diversas montagens, sínteses e testes dos dispositivos. Os testes foram executados por série de dispositivos construídos, onde em cada série havia variação da razão em massa entre os componentes do compósito.

Para a construção e testes dos dispositivos PANI/MWCNT foram gastos em torno de 52 dias úteis, distribuídos conforme abaixo:

- Quantidade de séries: 7
- Tempo estimado de montagem por série: 3 dias úteis
- Tempo total de montagem: ~21 dias úteis
- Tempo estimado de síntese por série: 2 dias úteis
- Tempo total de síntese: ~14 dias úteis
- Quantidade de amostras testadas: ~40
- Dispositivos por amostra: 5 a 6
- Total de dispositivos testados: 200 a 240
- Quantidade de testes por dispositivo: 8 a 10
- Total de testes: ~ 2000 testes
- Tempo gasto por teste: ~3 min
- Tempo total de testes: ~ 6.000 min (~17 dias testando 6h/dia)
- Tempo total aproximado: 21 dias + 14 dias + 17 dias = 52 dias úteis

Para a construção e testes dos dispositivos PANI/SWCNT foram gastos em torno de 106 dias úteis, distribuídos conforme abaixo:

- Quantidade de séries: 9
- Tempo estimado de montagem por série: 4 dias úteis
- Tempo total de montagem: ~36 dias úteis
- Tempo estimado de síntese por série: 2 dias úteis
- Tempo total de síntese: ~18 dias úteis
- Quantidade de amostras testadas: ~50
- Dispositivos por amostra: 5 a 6
- Total de dispositivos testados: 250 a 300
- Quantidade de testes por dispositivo: 8 a 10
- Total de testes: ~ 2000 testes
- Tempo gasto por teste: média de 6 min
- Tempo total de testes: média de 12.000 min (~33 dias testando 6h/dia)
- Tempo total aproximado: 36 dias + 18 dias + 33 dias = 106 dias úteis

Para a construção e testes dos dispositivos TDSC foram gastos em torno de 37 dias úteis, distribuídos conforme abaixo:

- Quantidade de séries: 6
- Tempo estimado de montagem por série: 4 dias úteis
- Tempo total de montagem: ~24 dias úteis
- Tempo estimado de síntese por série: 2 dias úteis
- Tempo total de síntese: ~12 dias úteis
- Quantidade de amostras montadas: ~18
- Dispositivos por amostra: 1
- Total de dispositivos testados: 2 (amostras válidas)
- Tempo gasto por teste: ~6 h por amostra válida
- Tempo total de testes: 12 h (2 dias úteis)
- Tempo total aproximado: 24 dias + 12 dias + 1 dia = 37 dias úteis

Neste teste, houve uma grande dificuldade na montagem dos dispositivos, pois como o eletrodo superior é evaporado diretamente sobre o filme, uma grande quantidade de amostras apresentou falhas por curto-circuito entre as placas devido à porosidade do filme.

A Figura 28 dá uma ideia do volume das amostras testadas.



Figura 28. Parte dos substratos e dispositivos utilizados nos trabalhos.

Não foram computados os tempos de análise dos resultados.

3.6 CARACTERIZAÇÃO

Todos os filmes de PANI, PANI/MWCNT e PANI/SWCNT foram caracterizados por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de espectroscopia Raman e de medidas elétricas. Adicionalmente, para os filmes de PANI/SWCNT houve também a caracterização por meio de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) e testes de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

3.6.1 Imagens de MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra. Nesta análise, o feixe incidente interage com a amostra produzindo elétrons e fótons que podem ser coletados e convertidos em sinal de vídeo, resultando em uma imagem da superfície da amostra [180].

Para a caracterização dos filmes por análise de imagens MEV, primeiramente eles foram depositados sobre substratos de óxido de silício. Para a aquisição das imagens, foi empregado um MEV-FEG/Tescan utilizando o detector de elétrons secundários, com tensão de aceleração de 5 ou 10 kV, dependendo da amostra.

3.6.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica que usa uma fonte de luz monocromática que, ao atingir um objeto, sofre o espalhamento elástico (de mesma energia incidente) ou inelástico (de energia diferente da incidente). Através do espalhamento inelástico, é possível obter informações sobre a composição química do objeto a partir da diferença de energia [181].

Os espectros Raman foram obtidos a partir dos filmes depositados sobre substratos de vidro, calibrado de acordo com uma pastilha de silício, em um espectrofotômetro de imagem Raman (Renishaw), onde foi usada uma lente objetiva de 50X (área focal de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$) com uma linha de excitação (laser)

de 514,5 nm (comprimento de onda da luz verde) para os filmes de PANI/MWCNT para evitar o aumento de ressonância da intensidade espectral da polianilina [142] e com uma linha de excitação de 632,8 nm para os filmes de PANI/SWCNT, que é ressonante com os anéis quinoide da polianilina.

3.6.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*) baseia-se no efeito fotoelétrico estabelecido por Einstein, onde fótons de raios-X incidem sobre a superfície de uma amostra e os fotoelétrons ejetados são analisados em função da sua energia cinética. Conhecendo-se a energia do fóton ($h\nu$) e a energia cinética do fotoelétron (E_c), através da equação do efeito fotoelétrico (equação de conservação de energia, Einstein) $h\nu = E_c + E_L$ é possível obter informação sobre a energia de ligação (E_L) do elétron ejetado e assim, fazer uma análise qualitativa e quantitativa de determinado elemento na amostra. A energia de ligação (E_L) de XPS, também chamada de potencial de ionização, pode ser pensada como a energia de ligação entre o elétron e o átomo [182,183].

Os espectros XPS foram adquiridos utilizando o espectrômetro *Thermo Scientific ESCALAB 250Xi* equipado com um analisador de energia de elétrons hemisférico e uma fonte de energia de excitação monocromatizada Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). Um canhão de fluxo de elétrons de baixa energia e de íons Ar^+ foi utilizado em todas as medições, a fim de impedir cargas de superfície. O pacote de software *Thermo Scientific Advantage XPS* (versão 4.61) foi utilizado para adquirir e processar os espectros XPS. Uma combinação linear de formas de linha de Gauss e Lorentz foi selecionada para o ajuste dos espectros, enquanto a função Shirley foi usada para correção de fundo. Para todos os espectros energia de ligação, a calibração foi realizada utilizando a linha do Au ($4f_{5/2}$) em 84,0 eV.

3.6.4 Teste de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC)

A análise TSDC consiste na polarização de uma amostra pela aplicação de um campo elétrico estático à temperatura ambiente, sendo em seguida resfriada até

uma temperatura na qual o campo elétrico é removido. A amostra é então curto-circuitada. Na sequência, a amostra é aquecida a uma taxa constante, com a correspondente corrente elétrica sendo registados em função do tempo e da temperatura. Essa corrente elétrica pode advir da relaxação de dipolos, cargas espaciais e outros tipos de portadores de carga elétrica que respondem ao estímulo térmico [184,185].

O dispositivo construído para o experimento tem a forma de um capacitor de placas planas paralelas. Ele é polarizado por um campo elétrico externo (E) em uma determinada temperatura ambiente (T_A), e, devido à diferença de potencial, ocorre acúmulo de cargas positivas e negativas nos eletrodos, criando assim um campo elétrico interno no dielétrico, que atua nos portadores de carga preenchendo os níveis de armadilhas e dipolos elétricos orientando-os na direção do campo. Com o campo aplicado, o dispositivo é resfriado até uma temperatura de resfriamento (T_R), em que $T_R \ll T_A$, removendo assim energia térmica dos portadores e impedindo que estes possam ser liberados das armadilhas, ou que os dipolos retornem às suas posições de equilíbrio. Na temperatura T_R , o campo elétrico externo é removido e o dispositivo é aquecido até uma temperatura final (T_F) a uma taxa de aquecimento (k) constante, com as correntes devidas à relaxação sendo medidas em função do tempo e da temperatura [178,186,187]. As temperaturas T_R e T_F foram escolhidas em função da PANI, de forma que a temperatura máxima não provocasse degradação do polímero. O gráfico da Figura 29 representa o processo.

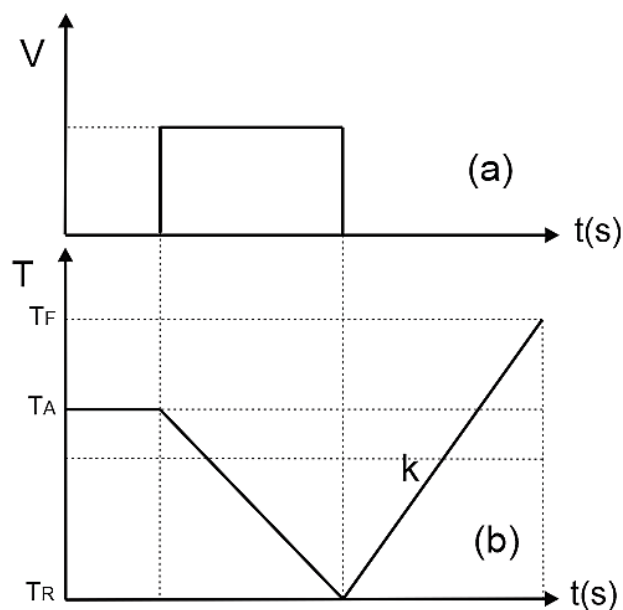


Figura 29. Ciclo de testes de correntes de despolarização termicamente estimuladas. (a): Polarização da amostra. (b): Ciclo de resfriamento e de aquecimento. Adaptado de Edemir L. Kowalski [178].

Nessa medida, após a amostra ser posicionada na câmpula de testes, sob vácuo de 1×10^{-6} Torr (1,33 mbar) e temperatura de 30 °C (303,15 K), foi aplicada uma tensão de 100 mV sobre a amostra através da fonte DC HP® 6521A. Em seguida, a amostra foi resfriada até -100 °C (173,15 K) pela utilização do nitrogênio líquido, com a temperatura sendo medida por um equipamento *Agilent*® 34410A acoplado a um sensor de temperatura RTD PT 100. Ao atingir a temperatura de -100 °C (173,15 K), a tensão de polarização foi removida e a amostra foi então curto-circuitada através de um eletrômetro Keithley® 617, sendo então aquecida através de uma resistência elétrica até 100 °C (373,15 K) a uma taxa de 9,37 °C.min⁻¹ (9,37 K.min⁻¹), controlada pela variação da tensão aplicada sobre a resistência por um varivolt com faixa de variação de 0 a 100 V, fabricado pela Laybo®. A corrente elétrica de despolarização correspondente foi medida e registrada durante todo esse tempo. As Figuras 30 (a) e (b) ilustram os processos de resfriamento e aquecimento respectivamente.

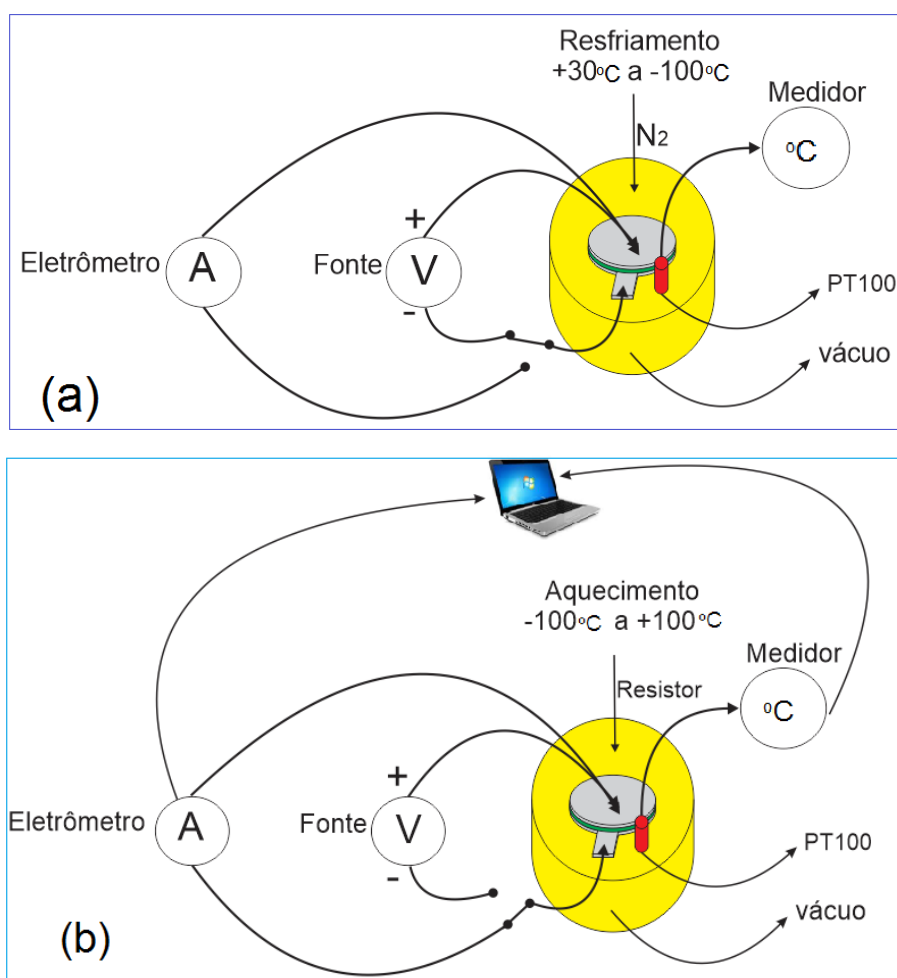


Figura 30. (a): Processo de resfriamento, (b): Processo de aquecimento.

3.6.5 Testes Elétricos

As curvas $I \times V$ dos dispositivos foram obtidas através do equipamento *Semiconductor Parameter Analyzer 4155C*[®], fornecido pela *Agilent Technologies*[®], que opera na faixa de 10 fA a 100 mA para correntes e de 2 μ V a 100 V para tensões, com precisão de medidas entre 4% para os valores menores da escala e 0,1% para os valores maiores da escala [188].

Foram utilizadas as funções *Diode $I \times V$* para as medidas de condutividade e as funções FET $V_{DS} \times I_D$ para obtenção das curvas de saída e $V_{GS} \times I_D$ para obtenção das curvas de transferência.

4 ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO FILME AUTOMONTADO COM O COMPÓSITO DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a condutividade, a percolação e o processo de transporte de cargas no compósito em função da concentração em massa de nanotubos de carbono. Os nanotubos utilizados são de paredes múltiplas preenchidos com óxido de ferro ou ferro, produzidos pelo GQM por meio do método CVD.

4.1.1 Análise e discussões

Os filmes foram sintetizados e depositados sobre os substratos de vidro com os eletrodos de alumínio, conforme descrito no item 3.4. A acidez da fase aquosa (equilibrado em pH 6) foi controlada durante a deposição de filmes sobre os substratos, a fim de conservar a polianilina no estado dopado e evitar a oxidação dos contatos de alumínio pelo ácido. Os filmes foram então caracterizados primeiramente por espectroscopia de Raman e análise de imagens MEV, a fim de avaliar o efeito da concentração CNT sobre as propriedades dos filmes.

Após a montagem dos dispositivos, estes foram caracterizados por meio de medidas elétricas efetuadas no equipamento analisador de parâmetros semicondutores 4155C da *Agilent*[®].

4.1.2 Caracterização Raman dos filmes de PANI/MWCNT

Os espectros de Raman foram adquiridos com a linha de excitação 514,5 nm (comprimento de onda da luz verde), que é a cor do filme de polianilina esmeraldina, para evitar aumento de ressonância da intensidade espectral da polianilina, permitindo assim uma estimativa mais precisa da contribuição de cada material no espectro dos compósitos. O espectro de Raman de PANI (Figura 31(a)) apresenta

os modos de vibração típicos de polianilina dopada, sob a forma: 1180 cm^{-1} , C-H de torção; 1250 cm^{-1} , C-N estiramento; 1342 cm^{-1} , C-N⁺ estiramento em unidades polarônicas; 1520 cm^{-1} , C=N estiramento em unidades quinóide; 1593 cm^{-1} , C=C estiramento em unidades quinoide [142].

As bandas a 575 , 1390 , e 1630 cm^{-1} podem ser atribuídas às unidades de fenazina originadas a partir de orto-acoplamento dos monômeros de anilina. O espectro de Raman do CNT (Figura 31(f)), apresenta três bandas principais a 1355 , 1583 , e 2701 cm^{-1} , também conhecido como bandas D, G, G' [142]. Uma contribuição muito clara é observada a partir dos modos do CNT, nos espectros dos compostos (Figura 31(b-e)), principalmente para o espectro dos compostos com elevado teor de CNT (2-4%). Nos espectros de Raman, uma ligeira alteração é observada no modo de flexão C-H, encontradas em 1180 cm^{-1} na PANI e que é deslocada para o azul em 1183 cm^{-1} no espectro com maior conteúdo de CNT (PANI+4% MWCNT). Isto está relacionado com a estabilização polarônica [142], também indicando que o polímero, quando em altas concentrações de CNT, tem propriedades diferentes, se comparado com polímero puro [119].

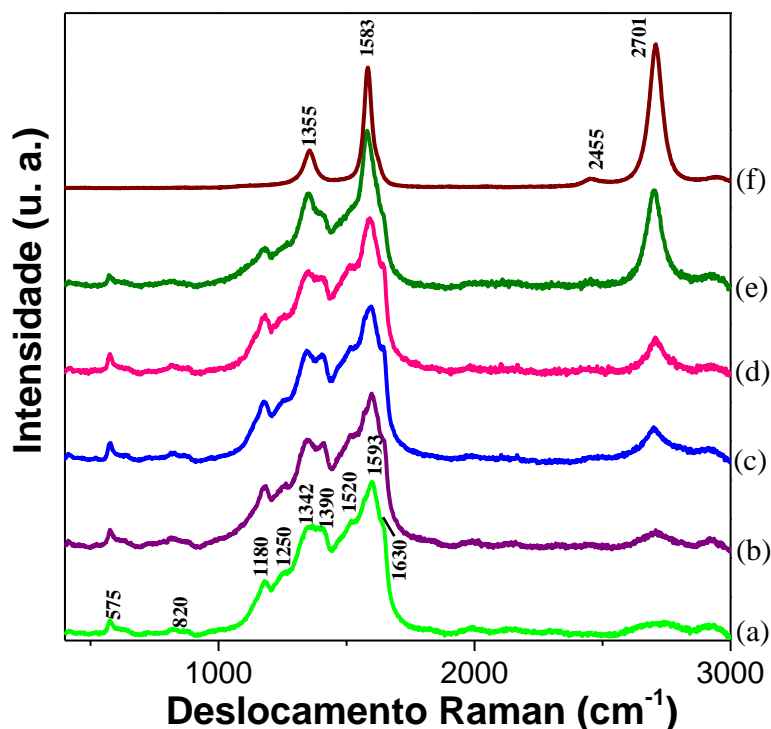


Figura 31. Espectros Raman. (a): PANI, (f): MWNCT, (b) a (e): com diferentes teores de compostos MWCNT (0,25, 1, 2 a 4%, respectivamente). Linha de excitação 514,5 nm.

4.1.3 Imagem MEV dos filmes de PANI/MWCNT

As imagens MEV obtidas do filme de polímero puro (PANI) e três compostos (PANI com 0,25%, 1% e 4% de MWCNT) estão apresentados na Figura 32. Nestas imagens, pode-se observar que o filme de PANI é composto por estruturas granulares de 1 a 2 μm , formadas por agregação de fibras menores. Quando os CNT estão presentes na síntese, estas fibras crescem sobre as paredes dos CNT por meio de um processo de nucleação heterogênea, formando uma estrutura capeando os nanotubos [119]. Todos os filmes apresentam também uma estrutura comum, que é uma organização de unidades menores (grãos, fibras, ou fibras com CNT) em uma única camada interligada, com muito poucas unidades sobrepostas.

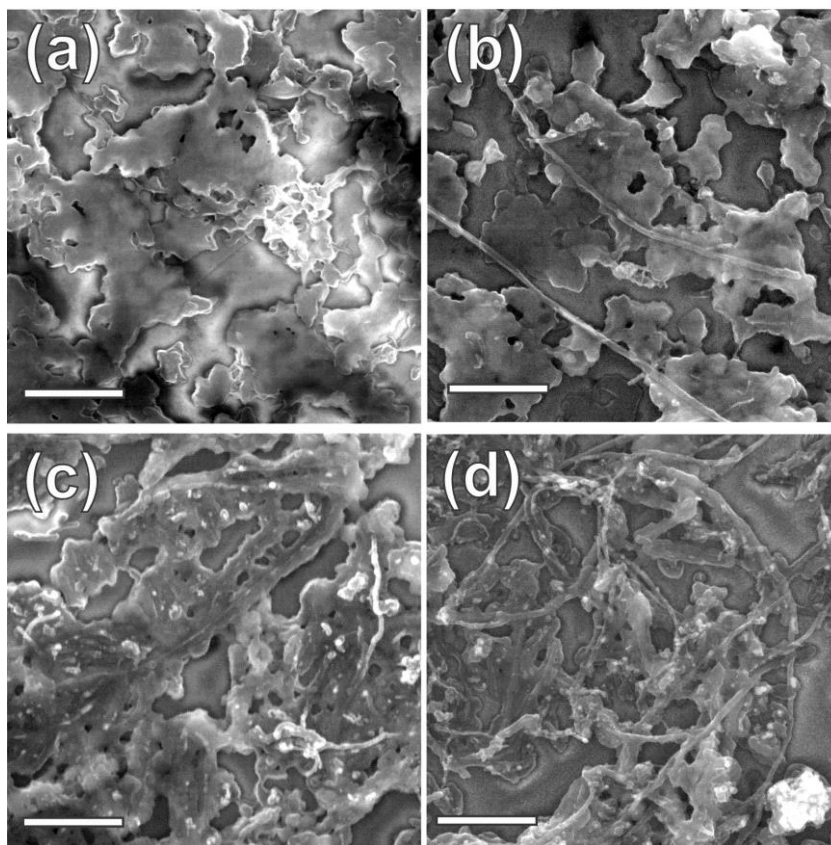


Figura 32. Imagens MEV das amostras. (a): PANI, (b): PANI+0,25% MWCNT, (c): PANI+1% MWCNT e (d): PANI+4% MWCNT. Barra de escala: 1 μm .

Pelas imagens, verifica-se que a morfologia dos filmes tem uma evolução conforme aumenta o conteúdo de MWCNT. Por exemplo, no filme de menor concentração de MWCNT (Figura 32(b)), observam-se apenas alguns tubos, distribuídos em grandes estruturas poliméricas granulares. Já nos filmes com alta

concentração de MWCNT, são observados mais os nanotubos de carbono, conforme esperado. O filme de PANI+4% MWCNT apresenta estruturas planas e largas contendo vários CNT envolvidos por uma estrutura polimérica, enquanto que o filme de PANI+1% MWCNT apresenta estruturas mais discretas em que um ou alguns tubos estão cobertos com uma camada de PANI. Como consequência, as propriedades elétricas destes filmes dependem de fatores como o tamanho e condutividade da camada de PANI separando cada CNT e o número de contatos CNT-PANI-CNT que são reguladas pela quantidade de CNT que é uniformemente espalhada por meio das fibras de polianilina.

4.1.4 Caracterização Elétrica

Utilizando o equipamento analisador de parâmetros semicondutores (*semiconductor parameter analyzer*) 4155C, conforme descrito no item 3.6.5, foram obtidas as curvas de corrente fonte-dreno (I_{DS}) como função da tensão fonte-dreno (V_{DS}). A Figura 33(a) mostra as curvas $I_{DS} \times V_{DS}$ para diferentes filmes de PANI com diferentes concentrações de MWCNT, representados graficamente numa escala log-log. Pode-se observar que há um aumento de 5 ordens de grandeza na corrente quando se compara o dispositivo usando apenas PANI com o dispositivo usando o composto de PANI+4% MWCNT para uma mesma faixa de tensões aplicada. A característica tensão-corrente é ôhmica para o dispositivo de PANI pura. Ela é também ôhmica em toda a gama de tensões aplicadas para as concentrações de CNT acima de 1%. No entanto, a curva obtida para o composto de PANI+0,25% MWCNT não é linear no intervalo de $0 < V < 1$ V conforme mostrado na Figura 33(b).

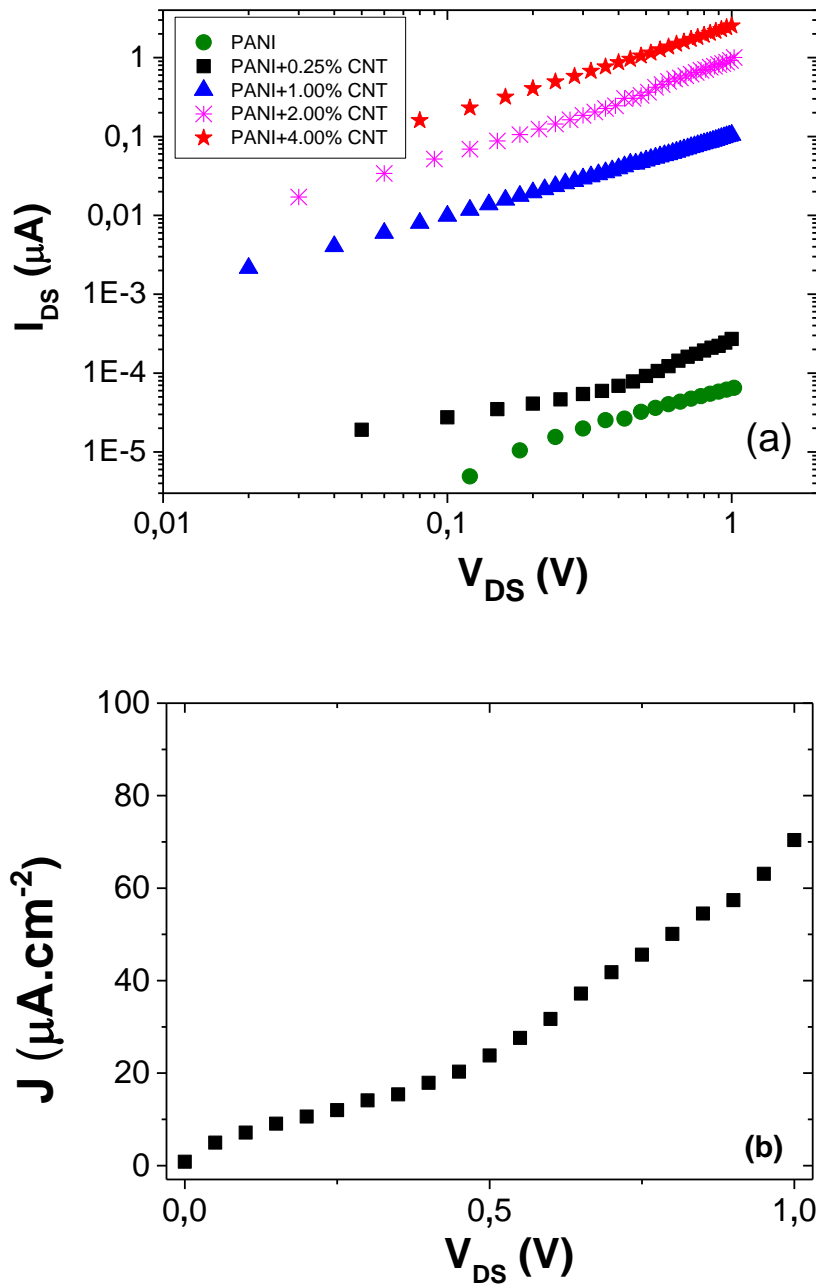


Figura 33. (a): Curvas características de tensão x corrente para diferentes concentrações de MWCNT nos filmes de PANI, (b): Densidade de corrente (J) em função tensão aplicada medida para os filmes de PANI+0,25% MWCNT em fração de massa.

Com base nos valores das correntes da Figura 33(a) em 1 V e com a magnitude do campo elétrico médio ($\bar{E} \sim V/L$, onde L é a espessura do filme), foi calculada a variação da condutividade elétrica ($\sigma = JE^{-1}$) como uma função da concentração em massa de CNT (p), apresentado na Figura 34. Pode-se observar que a condutividade (σ) é pequena ($\sim 10^{-7} S.cm^{-1}$) para baixas concentrações de

MWCNT, influenciado pela baixa condutividade da PANI. Isto está de acordo com o fato da PANI utilizada nestes filmes foi protonada em pH 6 e portanto, tem muito baixa condutividade [146]. A tensão de 1 V foi adotada para a comparação da condutividade dos filmes, para todas as concentrações de CNT, porque esta foi a máxima tensão admitida nos testes dos filmes com maior concentração de CNT (maior condutividade).

Observa-se nesta figura que, quando a fração de massa MWCNT varia de 0,00% a 0,25%, já se observa uma alteração na condutividade. No entanto, σ aumenta abruptamente em uma fração de massa de 1% e continua a aumentar a uma taxa menor para maior teor de MWCNT, até que, em $p = 4\%$, a condutividade atinge um valor de aproximadamente $6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, que é 5 ordens de grandeza superior em comparação com o valor de σ obtido por um dispositivo com PANI pura, em pH 6.

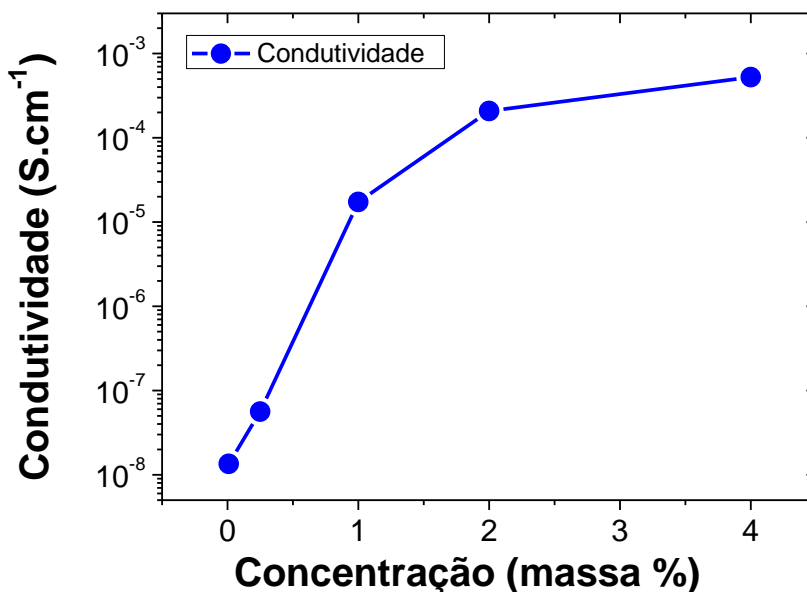


Figura 34. Condutividade como função da concentração em massa de no compósito derivado dos dados da Figura 33(a) em $V = 1 \text{ V}$ (experimental).

A redução drástica do crescimento de σ quando a fração de massa de MWCNT cresce de 2% a 4%, se comparado com o aumento muito superior observado quando p muda de 1% a 2%, sugere que a condutividade pode saturar em magnitudes ao redor de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ no intervalo $p > 4\%$. Este comportamento indica que está correndo uma percolação na condutividade devido ao aumento da

concentração de nanotubos no compósito, criando caminhos condutores através do filme, conforme ilustrado na Figura 35.

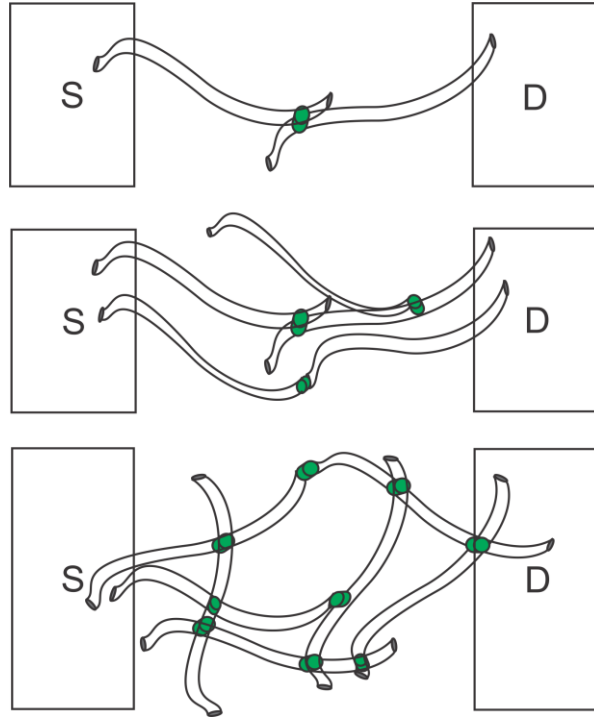


Figura 35. Percolação. Ilustração de caminhos de condutores formados pelo acréscimo de CNT no compósito.

No entanto, esta condutividade (σ) máxima estimada de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ é 4 ordens de grandeza menor que a condutividade da nanotubos de carbono ($\sim 30 \text{ S.cm}^{-1}$). Dessa forma, fica evidente que o revestimento de PANI nos nanotubos, ocorrida durante a síntese do filme compósito, limita seriamente as propriedades de transporte do sistema [189]. Como os CNT permanecem revestidos por uma camada de PANI, mesmo em altas concentrações de nanotubos, esta camada impede o contato direto entre os nanotubos.

A teoria da percolação clássica de condutividade em materiais compósitos prevê uma lei de potências para a variação de σ com p , conforme a Equação 3, que deve ser adotada quando ocorre uma variação de grandeza física próxima de uma transição de fase, que neste caso seria a variação da condutividade na percolação [190]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (\text{Equação 3})$$

Esta equação é válida para concentrações próximas da concentração crítica de percolação (p_c) no intervalo $p > p_c$, em que t é o expoente crítico e é determinado principalmente pelas dimensões do sistema [190,191].

O ajuste dos dados experimentais pela Equação 3 foi realizado considerando o logaritmo de σ e o logaritmo de $(p - p_c)^t$ com variações incrementais de p_c até que foi encontrado melhor ajuste linear para esta equação, o que resultou em um valor de $p_c = 0,94\%$ em massa e $t = 0,87$, conforme mostrado na Figura 36.

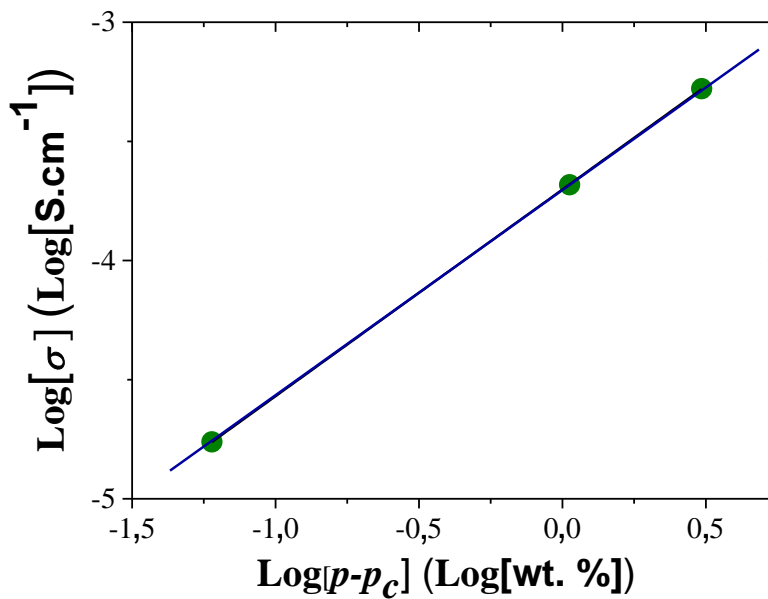


Figura 36. Logaritmo de σ x logaritmo de $(p - p_c)$ para $p_c = 0,94 \text{ wt \%}$. Os valores experimentais de σ foram obtidos da Figura 34. A linha contínua é um ajuste da lei de potência de $\sigma \propto (p - p_c)^t$ com o expoente $t = 0,87$.

A teoria da percolação clássica também prevê t entre 1,5 e 2,0 para rede tridimensional e entre 1,0 e 1,3 para rede bidimensional [191], enquanto que expoentes críticos menores que 1 estão previstos para o transporte de carga que ocorre em uma estrutura quase unidimensional [192]. Este regime é observado quando o portador flui ao longo de uma única cadeia (ou feixes de cadeias 1D), logo, para realizar a análise dos dados experimentais da Figura 34, este resultado sugere a adoção do modelo modificado de Kaiser, para descrever a condutividade (σ) em um polímero com fibrilas ligadas por regiões com barreiras de diferentes condutividades [193,194].

O modelo considera uma amostra composta de dois tipos de material com condutividades diferentes, σ_1 e σ_2 , em série ao longo do caminho de condução, conforme representado na Figura 37. No caso específico da nossa amostra, o caminho de condução fibrilar pode ser modelado através de dois feixes de CNT separados por uma camada isolante de PANI, no qual a junção de PANI entre os nanotubos pode ser modelada por dois domínios com duas condutividades em série.

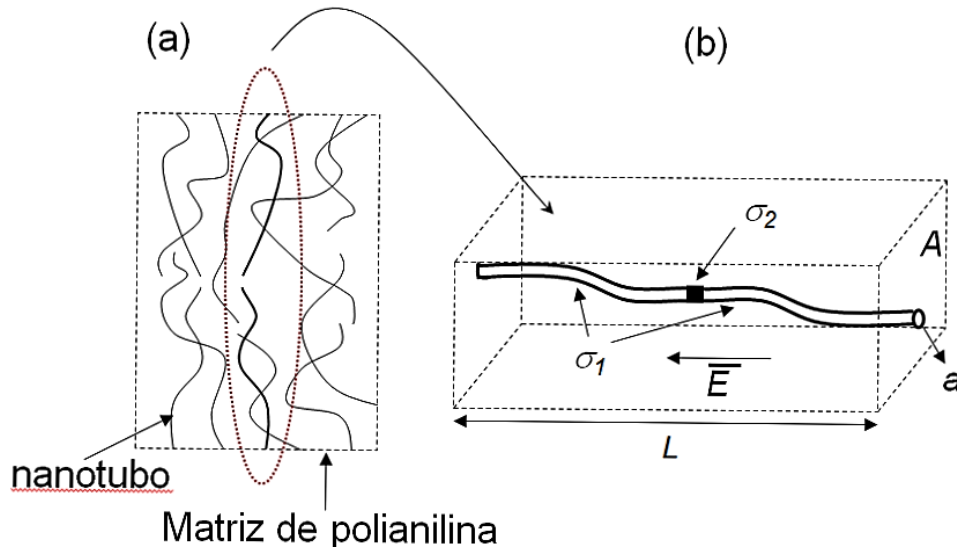


Figura 37. Modelo de condução. (a): Figura esquemática para o compósito de PANI/CNT. (b): Detalhe do caminho de condução fibrilar através de 02 feixes de CNT separados por uma camada isolante de PANI. σ_1 =condutividade no domínio CNT, σ_2 = condutividade no domínio PANI, a =área da fibrila.

O domínio 1 consiste de fibrilas dentro de uma matriz de domínio 2, as quais produzem uma barreira para a condução de elétrons. Se todos os caminhos de condução fibrilar, através do comprimento da amostra, tiverem a mesma resistência resultante de regiões de domínio 1 [193] e assumindo que os domínios 1 e 2 têm a mesma área média da secção transversal (a), a condutividade total da amostra é dada pela Equação 4, onde N é o número de fibrilas que passam através da amostra com área de sessão transversal A e comprimento L , sendo l_1 (l_2) o comprimento da região com condutividade σ_1 (σ_2) [193].

$$\sigma^{-1} = \frac{A}{aNL} [l_1 \sigma_1^{-1} + l_2 \sigma_2^{-1}] \quad (\text{Equação 4})$$

Entretanto, se os domínios tiverem condutividades muito diferentes, em que $\sigma_1 \gg \sigma_2$, a condutividade é essencialmente limitada pela condutividade de domínio 2 e a Equação 4 pode ser simplificada, resultando na Equação 5.

$$\sigma \approx \frac{aN}{A} \left(\frac{L}{l_2} \right) \sigma_2 \quad (\text{Equação 5})$$

Para analisar os dados experimentais, assume-se que o domínio 1 é formado pelo CNT e que o domínio 2 é formada pela PANI. Dado que a condutividade elétrica dos nanotubos de carbono utilizados é $\sigma_1 \approx 32 \text{ S.cm}^{-1}$ [114], muito maior que a da PANI protonada em pH 6, da ordem de $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ [116], considera-se então que a condução elétrica entre os eletrodos é limitado principalmente por tunelamento quântico através das barreiras de isolamento formadas pela PANI que separam dois nanotubos. O tunelamento é o fenômeno microscópico em que uma partícula pode penetrar e atravessar uma barreira de potencial, mesmo esta barreira sendo maior do que a energia cinética da partícula [195].

Se na área de contato com CNT a espessura da PANI é uniforme, com uma variação insignificante da altura da barreira ao longo desta espessura, pode-se utilizar a fórmula derivada de Simmons [196,197] para calcular a densidade de corrente de tunelamento através de uma barreira de potencial retangular que separa dois eletrodos semelhantes, que neste caso é a densidade de corrente através da camada de PANI [190].

Assumindo que a queda de tensão na barreira (camada de PANI) é $\Delta V < \Phi/q$, onde Φ é a altura da barreira de energia e q é a carga elementar, a densidade de corrente de tunelamento j é calculada pela Equação 6 (Simmons), onde h é a constante de Planck, m é a massa do elétron, S é a espessura do filme isolante e β é um fator de ajuste para a equação, que depende de Φ , ΔV , do nível de Fermi do eletrodo e do componente de energia do elétron incidente ao longo da direção do tunelamento [196,197].

$$j = \left(\frac{q}{2\pi h (\beta S)^2} \right) \left\{ \left(\phi - \frac{q\Delta V}{2} \right) \exp \left[- \left(\frac{4\pi\beta S}{h} \right) (2m)^{1/2} \left(\phi - \frac{q\Delta V}{2} \right)^{1/2} \right] - \left(\phi + \frac{q\Delta V}{2} \right) \exp \left[- \left(\frac{4\pi\beta S}{h} \right) (2m)^{1/2} \left(\phi + \frac{q\Delta V}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{Equação 6})$$

Uma boa aproximação é conseguida fazendo-se $\beta \approx 1$ no intervalo de $0 < \Delta V < \Phi/q$, pois nesse intervalo, o erro relacionado é de apenas 1% [196,197]. Adotando o valor de Φ como sendo aproximadamente o valor da função trabalho do NTC ($\Phi = 5$ eV) na Equação 6 [190,198] para o cálculo de j e utilizando este valor de j , pode-se assumir que a condutividade média σ_2 no domínio 2 (PANI), sendo E o campo elétrico aplicado, é dada pela Equação 7.

$$\sigma_2 = jE^{-1} \quad (\text{Equação 7})$$

Como ΔV é proporcional a V (tensão aplicada), a curva $I \times V$ derivada da Equação 7 é não linear devido à dependência exponencial de j com ΔV na Equação 6. Pode-se observar também que a condutividade de tunelamento através da camada de PANI aumenta exponencialmente com a diminuição de S . Em consequência, o valor de σ na Equação 4 também aumenta exponencialmente com o aumento de S .

As imagens MEV da Figura 32 indicam que as fibrilas condutoras são compostas por vários CNT recobertos pela PANI, que é isolante, e que o número médio de nanotubos em cada fibrila é uma função complexa da fração de massa NTC.

Para obter a área média das fibrilas, foram testados na Equação 4 diferentes valores de a considerando de 1 CNT a 4 CNT por fibrila. A área de $9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ é a que apresentou o melhor ajuste entre os diferentes aspectos das curvas experimentais e da teoria. Então, para simplificar a análise, foi assumido que as fibrilas tem uma área transversal média constante de $a \approx 9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$. Como o raio médio de cada nanotubo é de aproximadamente 35 nm [114,199], este valor corresponde a um número médio de $\sim 2,25$ nanotubos de carbono por fibrila.

Assumindo que $N = 1$ (número de fibrilas), que o comprimento das fibrilas é igual ao comprimento médio dos nanotubos ($l_1 \approx 4 \text{ }\mu\text{m}$) [98,114], que a espessura da camada isolante é $S = l_2$ e como $l_1 \approx L/2$ ($l_1 \approx 4 \text{ }\mu\text{m}$ e $L = 8 \text{ }\mu\text{m}$), a condutividade do compósito pode ser descrita pelo comportamento de uma única junção túnel CNT/PANI/CNT.

Nesta junção, a condutividade depende do volume da camada isolante S que interliga os nanotubos, que pode ser calculada como o produto da área do nanotubo de carbono multiplicado pela espessura da camada isolante l_2 ($S_{vol} = \pi R^2 l_2$,

μm^3). Como a condutividade neste volume depende da concentração de nanotubos (p), pode-se então relacionar que $S \propto p^{-1/3}$ por causa das considerações espaciais [200,201].

Com os valores experimentais de σ (Figura 34), esta consideração foi testada pela resolução numérica das equações 4, 6 e 7 como uma função da espessura da camada isolante, resultando em valores de S que correspondem à condutividade medida para cada concentração de MWNTC, conforme a Figura 38.

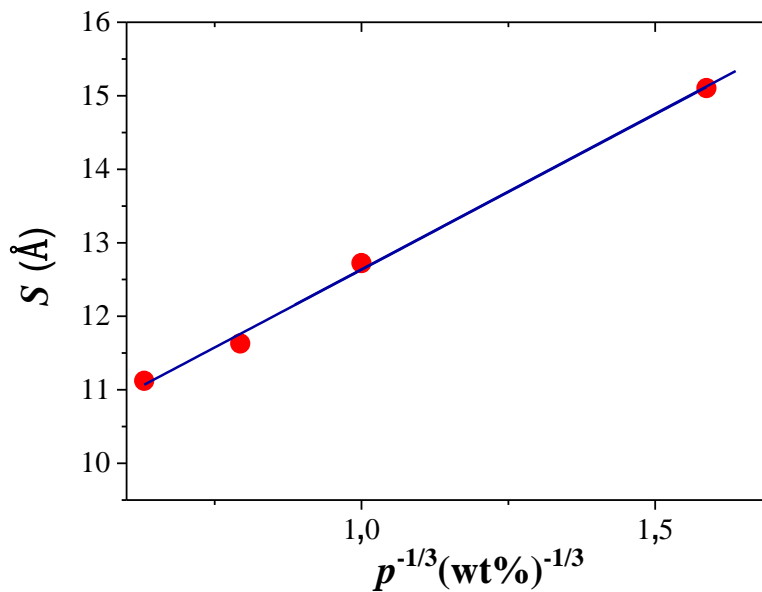


Figura 38. Espessura da camada isolante de PANI plotada em função de $p^{-1/3}$. Os valores de espessura da barreira de PANI são obtidos através da solução de S nas Equações 4, 6 e 7, assumindo o valor da condutividade medida (σ) na Figura 34 para cada p .

O primeiro aspecto importante observado na Figura 38, é que os valores de S para cada fração de massa de NTC estão no intervalo entre 11 e 15 Å, o que é consistente os valores típicos para a distância de tunelamento (da ordem de dezenas de Angstroms [190]). Além disso, os valores de S são menores do que a distância máxima de 18 Å estimada por Li *et al* [190], como a espessura máxima do filme isolante em que é possível a penetração de elétrons por tunelamento, em compósitos baseados em CNT.

O segundo aspecto importante observado nesta figura, é que realmente S apresenta um comportamento linear quando representado graficamente como uma função de $p^{-1/3}$. Pelo uso do ajuste linear dos dados na Figura 38 (linha contínua nesta figura), caso seja extrapolada a concentração de nanotubos para $p \rightarrow 100\%$,

obtem-se uma espessura da PANI de $S = 9,31 \text{ \AA}$, o que está de acordo com o esperado para maiores concentrações de CNT. Para o cálculo da percolação experimental, considerando que a transição de percolação cria um caminho altamente condutor que liga os eletrodos, este somente pode estar presente quando a condutividade elétrica ao longo do comprimento do nanotubo se torna comparável à condutividade elétrica de tunelamento através da fina camada de isolamento da PANI. Para essa condição, que considera as duas condutividades x distância iguais, a Equação 4 pode ser expressa pela Equação 8:

$$l_2 \sigma_1^{-1} = l_1 \sigma_2^{-1} \quad (\text{Equação 8})$$

Considerando a igualdade da Equação 8 e com o auxílio das Equações 7 e 6 e do ajuste linear dos dados na Figura 38 (relaciona $S \times p$ para os valores experimentais de σ para cada p), estima-se uma concentração crítica de percolação $p_c = 0,97\%$ em massa, o que está de acordo com o aumento acentuado de σ observado quando p varia de 0,25% para 1% na Figura 34.

Comparando-se o valor teórico de $p_c = 0,94\%$ obtido pela Equação 3 com o valor experimental de $p_c = 0,97$ obtido pela Equação 8, verifica-se que houve um acordo notável, de aproximadamente 97%, entre os valores experimentais e teóricos.

Em relação ao limiar de percolação encontrado, sabe-se que este parâmetro é afetado por muitos fatores, tais como o tipo de nanotubo, o solvente usado no compósito, a técnica de processamento e as tensões aplicadas na mistura durante a preparação [202]. Normalmente, é necessária uma teoria de percolação modificada para ter em conta os muitos parâmetros complexos envolvidos em tais sistemas, como a elevada razão de aspecto dos nanotubos (razão entre o comprimento e o diâmetro do nanotubo), possíveis interações entre os nanotubos e entre os nanotubos e polímero [202]. Entretanto, os modelos padrão que consideram objetos tipo bastão para estimar a transição de percolação em compósitos de CNT, usam simples argumentos de volume excluído para derivar p_c a partir da razão de aspecto entre bastões [191]. Desde que os nanotubos de carbono utilizados têm razão de aspecto de cerca de 60 [104,191], um sistema puramente estatístico de partículas teria um limiar (*threshold*) no intervalo de 1 para 4% em peso [203], o que é

consistente com os resultados. Além disso, um limiar de percolação de cerca de 1% em massa também foi observado em outros compósitos de polímero/NTC [200,204].

Quanto ao expoente crítico $t = 0,87$ obtido teoricamente para os filmes, expoentes críticos menores que 1 estão previstos para o transporte de carga que ocorre em uma estrutura quase unidimensional [192] com uma dimensão fractal de $D = 1 + \varepsilon$ onde $0 < \varepsilon < 2$, sendo ε o fator de dimensionalidade. Este regime é observado quando o portador de carga flui ao longo da direção de uma única cadeia (ou feixes de cadeias 1D). Neste modelo $\varepsilon = 0$ para sistemas puramente 1D e $\varepsilon = 2$ para sistemas 3D [192].

Assim, o fato de ter sido encontrado nas amostras o valor de $t = 0,87$, indica um transporte de carga quase 1D e confirma a suposição principal do modelo representado na Figura 37, de que a condução elétrica nestas amostras ocorre principalmente ao longo de feixes de NTC encapsulados por PANI isolante de modo que o efeito do campo elétrico (\vec{E}) no tunelamento provavelmente produz um acoplamento significativo entre dois feixes adjacentes apenas ao longo da direção de \vec{E} .

Finalmente, demonstra-se que o modelo pode reproduzir as características não lineares de tensão-corrente do dispositivo em baixas concentrações de CNT. Analisando a curva de concentração $p = 0,25\%$ da Figura 33(b), que apresenta uma resposta não linear para os dados experimentais, foi aplicado o valor de $p = 0,25\%$ para a equação da reta na Figura 38 sendo obtido o valor de $S \approx 15,1 \text{ \AA}$. Assumindo $\Delta V = V$, devido a alto valor da energia de barreira da PANI nesta concentração, foi plotada a curva $j \times V$ determinada pelas Equações 5, 7 e 6 como uma linha contínua na Figura 39.

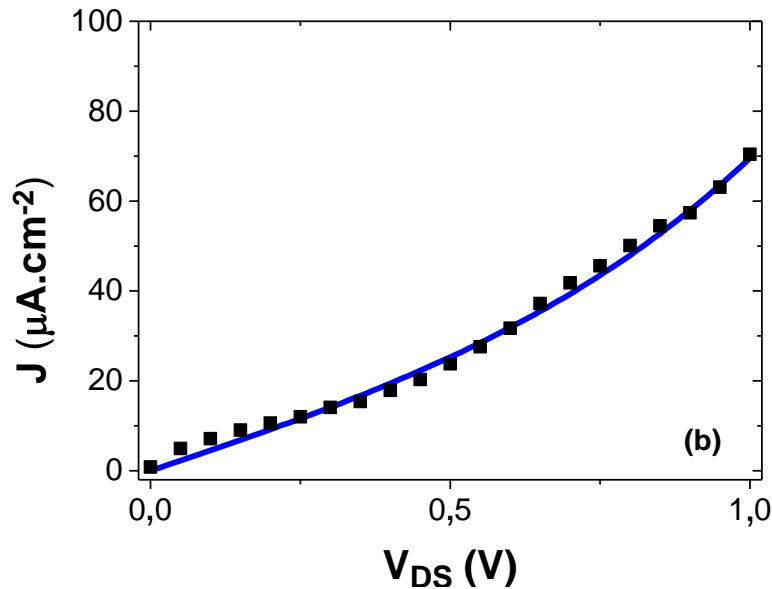


Figura 39. Densidade de corrente em função tensão aplicada medida para os filmes de PANI+0,25% MWCNT em fração de massa.

Pode-se ver que a curva teórica segue de maneira muito precisa os dados experimentais. O pequeno desvio a partir dos dados experimentais observados em baixas tensões pode ser atribuído às aproximações utilizadas para deduzir a corrente de tunelamento dada pela Equação 6 [197]. Entretanto, o modelo também explica o comportamento na faixa $p \geq 1\%$, onde as características tensão-corrente são essencialmente lineares.

Para altas frações de massa de NTC no compósito, a espessura da camada isolante de PANI torna-se muito fina e a queda de tensão na camada de PANI torna-se insignificante em comparação com a altura da barreira Φ/q . Nestas circunstâncias, a probabilidade de tunelamento quase não depende ΔV [196]. Além disso, nesta faixa de concentração de CNT, a condutividade elétrica ao longo dos nanotubos é comparável à condutividade através da junção de tunelamento, uma vez que o CNT comporta-se como uma simples resistência ôhmica e esta condição aumenta a linearidade da curva final de corrente-tensão.

Este filme automontado de PANI/MWCNT também foi testado na geometria FET [15]. Porém os dispositivos mostraram-se muito condutores em função do tipo de nanotubo, dificultando muito o controle da corrente de dreno (I_D). Por esse motivo, foram então utilizados filmes compósitos de PANI/SWCNT para montagem e testes de dispositivos na geometria FET, conforme descrito na seção seguinte.

4.1.5 Conclusões parciais

- ✓ Verificou-se que, quando ocorre uma mudança da PANI pura para a PANI + 4 % de MWCNT no compósito, a condutividade elétrica aumenta 5 ordens de grandeza
- ✓ Existe um limiar de percolação na condutividade do compósito próximo de 1 % de concentração em massa de MWCNT.
- ✓ As imagens de MEV da PANI mostram que o filme é inteiramente composto por estruturas granulares e os filmes dos compósitos têm uma evolução dessas estruturas com o aumento dos CNT no compósito.
- ✓ O estudo mostra que as propriedades elétricas destes filmes dependem de fatores como a espessura da camada de PANI que separa cada CNT e do número de contatos tubo-PANI-tubo.
- ✓ Através dos espectros Raman foi observada uma clara contribuição a partir dos MWCNT nos espectros dos compósitos, principalmente no espectro dos compostos com elevado teor de MWCNT (1-4 %).
- ✓ Através do cálculo da dimensionalidade do sistema, concluiu-se que ele comporta-se como quase 1D, sugerindo a adoção do modelo modificado de Kaiser, que é baseado em um caminho de condução fibrilar ao longo do feixe de CNT limitado pela injeção de portadores por tunelamento, através da barreira isolante de PANI, que separa dois nanotubos adjacentes.
- ✓ A aplicação da fórmula derivada de Simmons explica perfeitamente os dados experimentais.
- ✓ Verificou que a espessura da camada de isolamento em cada fração de massa de CNT está no intervalo entre 11 Å e 15 Å, que é consistente com a distância de tunelamento estimada.
- ✓ Comparando-se os resultados teóricos e experimentais, comprovou-se a assertividade do modelo adotado.

4.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO FILME AUTOMONTADO COM COMPÓSITO DE POLIANILINA/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES, APLICADO NA GEOMETRIA DE FET

Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de analisar a influência do campo elétrico vertical aplicado no *gate*, avaliar a influência da temperatura sobre o transporte de cargas e estudar o processo de transporte de cargas no filme. Neste estudo foram utilizados nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) comerciais, fornecidos pela Unydim[®], apresentando diversas quiralidades (*armchair*, *zigzag* e *quiral*), possibilitando a existência de aproximadamente dois terços de nanotubos de carbono semicondutores (*zigzag* e *quiral*), favorecendo o seu uso para aplicação nesta geometria.

4.2.1 Análise e discussões

Os dispositivos OFET foram montados com filmes de PANI base esmeraldina e compósitos PANI/SWCNT, obtidos pelo método de polimerização interfacial [153], em atmosfera ambiente. Os filmes foram sintetizados e depositados sobre os substratos de vidro com os contatos elétricos de alumínio, conforme descrito nos itens 3.2 e 3.5.2.

Para a caracterização dos filmes e dos dispositivos, foram utilizadas as análises das imagens MEV, da espectroscopia Raman, da espectroscopia por XPS, dos testes de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) e dos testes elétricos.

4.2.2 Análise das imagens de MEV:

A morfologia dos diferentes materiais preparados a partir de polimerização interfacial da anilina pode ser observada na Figura 40, onde o filme de PANI pura é exibido como aglomerados de fibras, resultando em um filme não homogêneo (Figura 40(a)). A formação da polianilina como fibras é característica da polimerização interfacial [205]. Já os SWCNT no compósito, aparecem interligados e

distribuídos aleatoriamente em uma rede de nanotubos de carbono cobertos por polianilina. Isto é notável, tal como pode ser observado na Figura 40(b) e (c), para os compostos de PANI+0,1% SWCNT e de PANI+0,05% SWCNT. A polianilina tende a crescer preferencialmente ao longo da superfície dos nanotubos de carbono, com uma baixa quantidade de polímero recobrindo os nanotubos no compósito de PANI+0,1% SWCNT (Figura 40(b)) e uma grande quantidade no compósito de PANI+0,05% SWCNT, conforme a Figura 40(c).

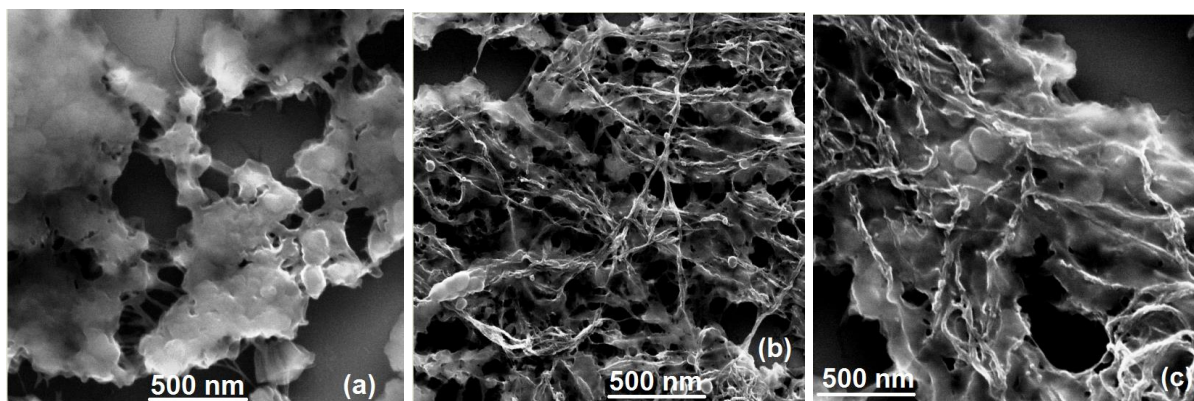


Figura 40. Imagens MEV. (a): PANI, (b): PANI+0,1% SWCNT, (c): PANI+0,05% SWCNT

No início da polimerização, o polímero começa a formar-se sobre a parede do CNT num processo típico de nucleação heterogênea. A fim de estabilizar a interação π - π , o polímero tende a crescer por empilhamento sobre o CNT, que resulta em cadeias poliméricas planares e alinhadas sobre os CNT.

A estrutura polarônica permite a ocorrência de cadeias de polímero mais planas e a predominância dos anéis benzênicos neste tipo de estrutura favorece a interação π - π com os nanotubos de carbono. Em contraste, estruturas bipolarônicas da PANI causam grandes distorções nas cadeias do polímero, favorecendo a formação de uma cadeia mais angular. Os CNT presentes no compósito com polianilina funcionam como um dopante do tipo *p* para o polímero, pois a polianilina é atraída pelos elétrons delocalizados dos CNT e transfere parte da densidade eletrônica do polímero para os CNT [119], conforme representado pela Figura 41.

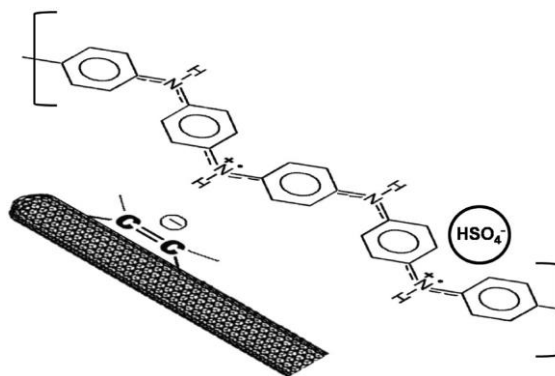


Figura 41. Modelo proposto para a interação eletrônica PANI/CNT [119]

Este é um comportamento característico da polimerização interfacial envolvendo nanotubos de carbono e polianilina [119,161], onde a polimerização preferencial da polianilina na parede dos nanotubos de carbono pode ser explicada seguindo o princípio da nucleação heterogênea e também como um meio para estabilizar a interação π - π [119]. Assim, esta interação entre CNT e PANI pode ser o diferencial para as propriedades elétricas quando comparada com a PANI pura, uma vez que os nanotubos de carbono têm uma elevada contribuição para o transporte elétrico.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman da PANI pura e dos compósitos foram adquiridos utilizando uma linha de excitação de 632,8 nm, o que é ressonante no Raman com os anéis quinóide da polianilina. Devido a essa ressonância, as bandas correspondentes às unidades quinóide aparecem aumentadas em comparação com as bandas de unidades benzenóide. O espectro da PANI pura apresenta as bandas características de polímero condutor como a base de esmeraldina: 1591 cm^{-1} , C-C alongamento de anéis quinóide; 1466 cm^{-1} , C=N alongamento de anéis quinóide; 1223 cm^{-1} , C-N alongamento da base de esmeraldina; 1164 cm^{-1} , C-H deformação; 840 cm^{-1} , no plano de deformação nos anéis quinóide; 779 e 748 cm^{-1} ; deformação dos anéis aromáticos substituídos e 421 cm^{-1} , C-C deformação [206]. Outras bandas em 1648, 1419 e 578 cm^{-1} também são detectadas, que correspondem aos modos vibracionais de estruturas reticuladas da polianilina.

As bandas da PANI na forma de base esmeraldina também foram observadas em ambos os materiais compósitos, indicando a presença do polímero condutor no estado desprotonado. Além disso, algumas bandas atribuídas ao SWCNT são claramente observadas no filme de SWCNT puro assim como no compósito PANI+0,1% SWCNT em 1594 e 1556 cm^{-1} , que são atribuídos às bandas G^+ e G^- (características dos CNT) respectivamente e o modo respiratório de banda radial (RBM - *Radial Breathing Mode*) do SWCNT também é observado em baixa frequência [206]. Para o compósito PANI+0,05% SWCNT, as bandas correspondentes ao SWCNT não são facilmente detectadas devido ao alto volume de polímero em comparação com o volume de nanotubos de carbono. A presença das bandas correspondentes ao modo vibracional de estruturas reticuladas pode ser detectada por ambos os compósitos em 1648, 1419 e 578 cm^{-1} . Apesar de trabalhos anteriores mostram que os nanotubos de carbono inibiram o crescimento deste tipo de estruturas, aqui o excesso de monômero em comparação com o SWCNT pode ser a razão para o aparecimento da porção reticulada. A Figura 42 mostra o acima descrito.

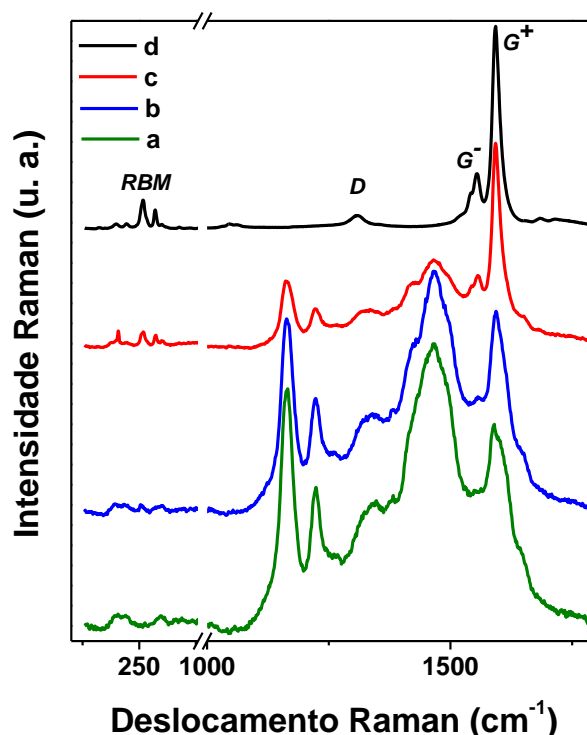


Figura 42. Espectros Raman das amostras. (a): PANI, (b): PANI+0,05% SWCNT, (c): PANI+0,1% SWCNT e (d): SWCNT.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia XPS tem se mostrado uma ferramenta útil na quantificação dos nitrogênios imina ($-N=$) e amina ($-NH-$) ligados a anéis quinóides e benzenóides, respectivamente, nas cadeias poliméricas da polianilina, além de diferenciar a presença de nitrogênios carregados positivamente. Desta forma, essa técnica possibilita identificar diferentes as formas de PANI [207].

A polianilina pode atingir o seu estado de condução tanto através da protonação dos átomos de nitrogênio de imina ($-N=$) do estado de oxidação esmeraldina (EM) quanto da oxidação dos átomos de nitrogênio de amina ($-NH-$) do estado totalmente reduzida leucoesmeraldina (LM).

O nível central N1s (ionização do elétron 1s do nitrogênio) dos espectros XPS para a PANI e nanocompósitos de PANI+0,10% SWCNT e PANI+0,05% SWCNT é mostrado na Figura 43(a), (b) e (c).

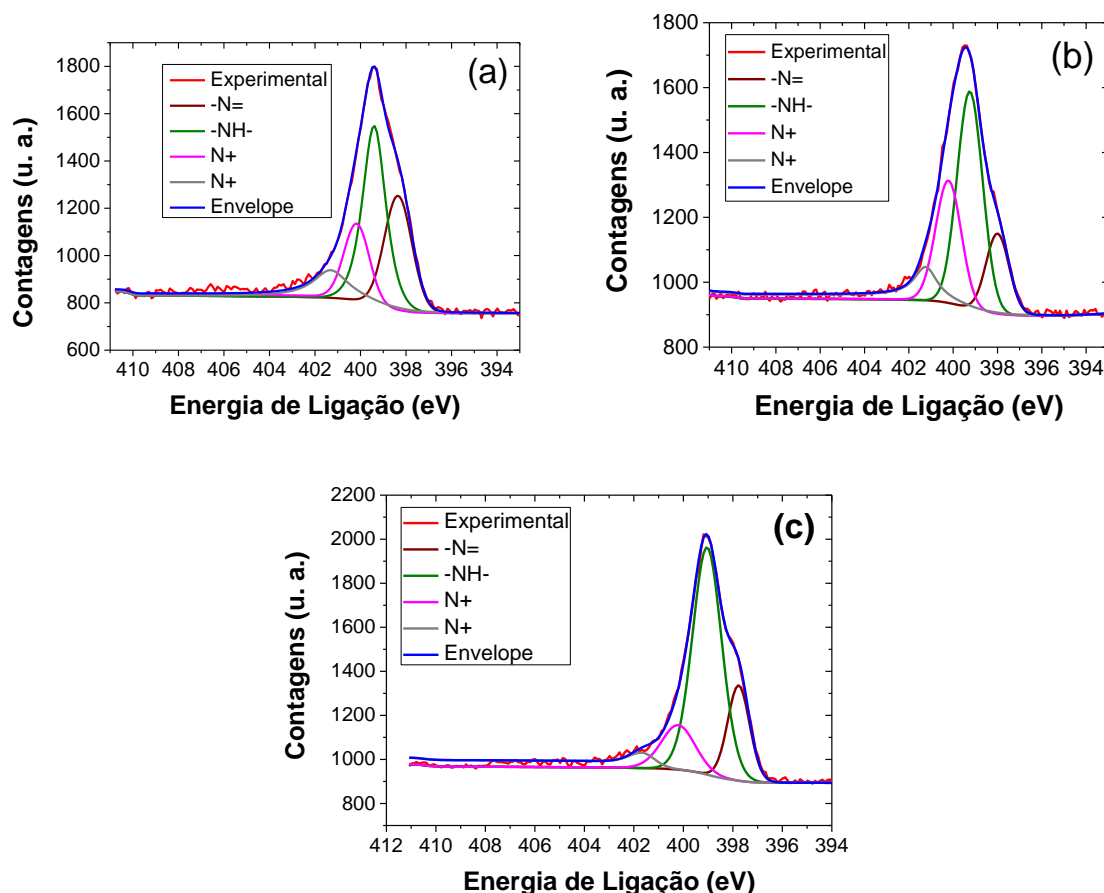


Figura 43. Espectro de alta resolução do nível central N1s. (a): PANI, (b): PANI+0,10% SWCNT e (c): PANI+0,05% SWCNT.

Estes espectros são caracterizados por um pico principal que pode ser deconvoluído em quatro grupos diferentes grupos de nitrogênio, cuja atribuição é descrita na Tabela 1.

Amostras	-N=	-NH-	N ⁺	N ⁺	-N=-/NH-	Nível de Dopagem (N ⁺ /N ^{total})
Energia de Ligação (eV)						
	398,35	399,40	400,17	401,31		
PANI	27,99	40,12	19,84	12,05	0,70	31,9
PANI+0,05% SWCNT	23,73	60,34	12,31	3,62	0,39	15,9
PANI+0,10% SWCNT	8,82	81,24	7,97	1,98	0,11	9,95

Tabela 1. Contribuição dos grupos nitrogênio em porcentagem atômica do nível N1s do espectro XPS, incluindo o nível de dopagem.

O pico de baixa energia de ligação (398,35 eV) é atribuído aos nitrogênios do grupo imina (-N=), enquanto que em 399,40 eV é devido a nitrogênios do grupo amina (-NH-). As outras duas contribuições em 400,17 eV e 401,31 eV são atribuídos a nitrogênios carregados positivamente (espécies catiônicas). Os valores apresentam um bom acordo com a literatura [207,208].

Como pode ser observado a partir das Figuras (43), o grupo amina (-NH-) é o grupo de nitrogênio mais intenso. Os números também mostram que as espécies de PANI neutras e carregadas poderiam ser claramente identificadas nos espectros de XPS do N1s, o que permite obter informações sobre o nível de dopagem e da interação entre a PANI e os nanotubos de carbono. Este nível de dopagem pode ser medido pela razão entre as espécies de nitrogênio carregadas positivamente e a quantidade total de espécies de nitrogênio. Para a PANI, esta razão deve ser maior do que 30%.

A razão entre os nitrogênios imina (-N=) e os nitrogênios amina (-NH-) também é mostrada na Tabela 1, o que dá uma visão sobre a forma principal de PANI. Esta razão é maior para a PANI e, como mencionado na literatura [208], se esta razão estiver mais próxima da unidade indica a forma esmeraldina base. No entanto, a contribuição do grupo imina (-N=) diminui para os nanocompósitos, o que indica que eles são protonados pela presença dos nanotubos, como era esperado.

Portanto, através da análise da razão (-N=-/NH-), é possível confirmar que a PANI mantém-se no estado esmeraldina base, porém levemente protonada e pela

análise do nível de dopagem (N^+/N^{total}), verifica-se que o valor para a PANI encontra-se no limite e que nos compósitos, a PANI é protonada pela presença dos nanotubos. Além disso, algumas fibras das regiões cristalinas da PANI podem não ter sido completamente desprotonadas, e também, algumas regiões do filme sofreram protonação provocado pelo aumento da temperatura durante o processo de secagem do filme [209].

4.2.5 Teste das correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC test)

Este teste iniciou-se com a amostra polarizada com 100 mV, sob temperatura de 30 °C (303,15 K), sendo resfriada até -100 °C (173,15 K). Ao atingir esta temperatura, a amostra foi despolarizada e aquecida até 100 °C (373,15 K), através de uma resistência elétrica, a uma taxa de 9,37 °C.min⁻¹ (9,37 K.min⁻¹), com medição da corrente elétrica de relaxação em função do tempo e temperatura, conforme o item 3.6.4.

As curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 44(a, b) e mostram que a corrente elétrica de despolarização no filme de PANI (Figura 44(a)) é inferior a 0,5 pA, enquanto que no filme de PANI+0,1% SWCNT (Figura 44(b)) esta corrente é superior a 10 pA. Isso significa um aumento superior a 7 ordens de grandeza devido ao aumento de portadores de carga nos eletrodos (criação de dipolos induzidos entre PANI-SWCNT) acrescentados pelos SWCNT no compósito, pois nos filmes de PANI/SWCNT existe uma interação efetiva entre a PANI e o SWCNT e essa interação ocorre pela transferência de carga a partir do polímero ao SWCNT, conforme representação da Figura 41. No entanto, a forma da curva do composto segue a forma da curva de polímero puro.

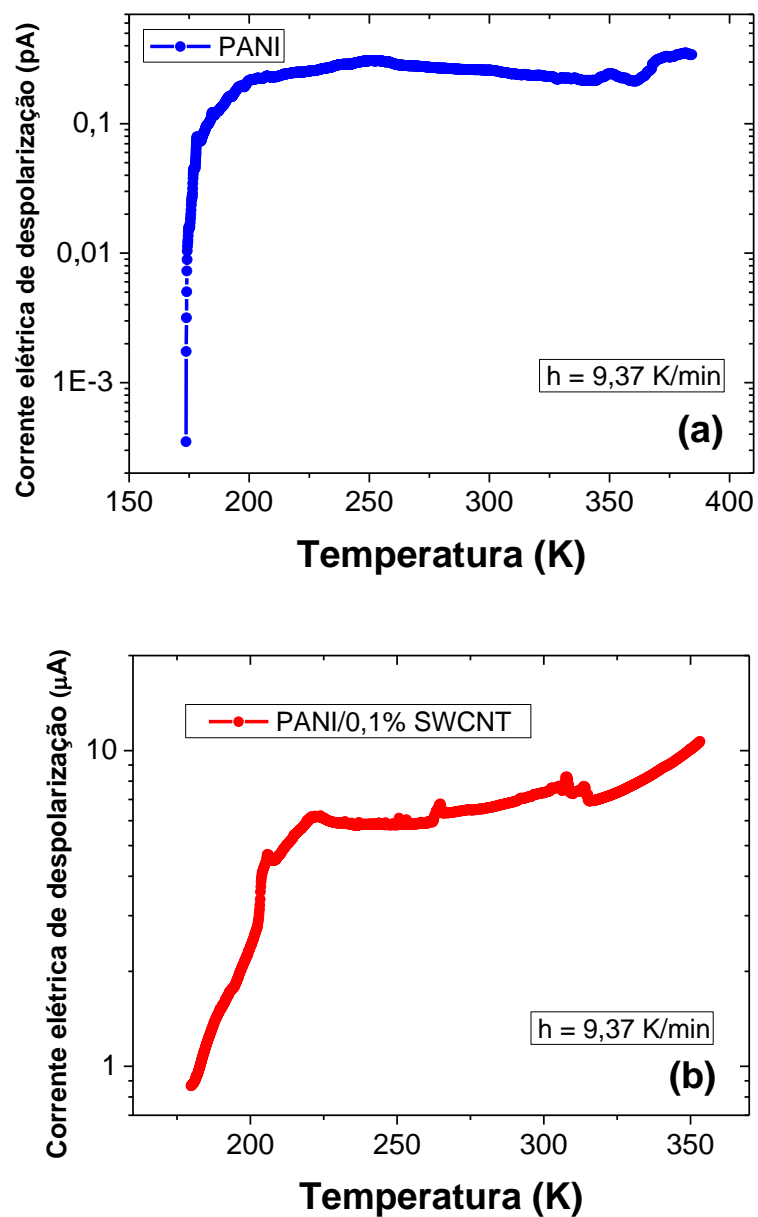


Figura 44. Corrente elétrica de despolarização x Temperatura. (a): PANI e (b): PANI+0,1% SWCNT.

Pode-se observar também que a condutividade elétrica dos filmes não sofre descontinuidade nem variações abruptas na região de temperaturas próxima de 20°C ($293,15 \text{ K}$), onde os testes foram executados.

Analisando as curvas do compósito de PANI+0,1% SWCNT, verifica-se que as relaxações mais próximas da temperatura de testes acontecem aproximadamente em $-8,8^\circ\text{C}$ ($264,35 \text{ K}$) e 33°C ($306,16 \text{ K}$). Entretanto, na faixa de temperaturas em que os testes de caracterização elétrica foram executados, não ocorre nenhuma

relaxação, mostrando que neste caso a temperatura não causa nenhuma descontinuidade na termo ativação de cargas no filme.

4.2.6 Caracterização elétrica e modelo teórico

4.2.6.1 Curvas características de Saída e de Transferência

Foi medida a curva característica de saída (curva $V_{DS} \times I_D$ com V_{GS} constante) e a de transferência (curva $V_{GS} \times I_D$ com V_{DS} constante) para dispositivos usando PANI e compósitos PANI/SWCNT, adotando-se o esquema de tensões de polarização ilustradas na Figura 45.

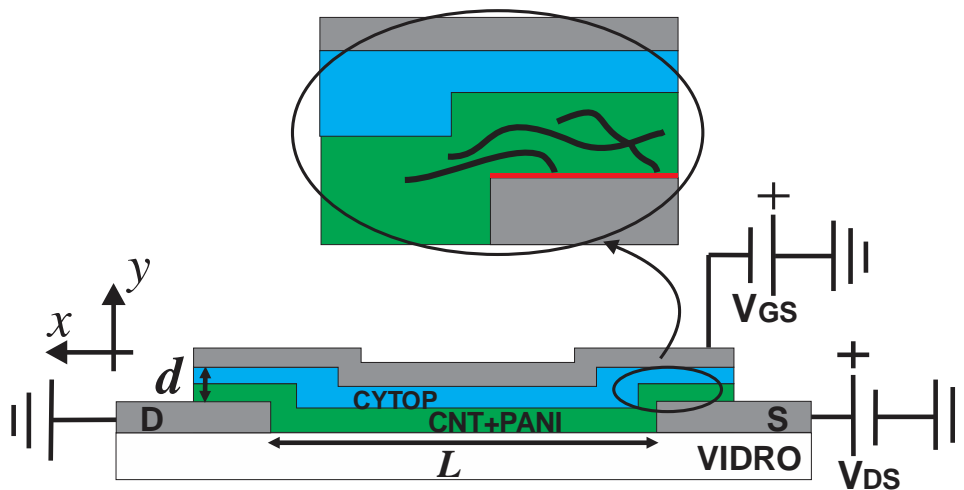


Figura 45. Ilustração esquemática do transistor e as tensões de polarização de fonte e *gate* aplicadas para esta operação. O campo elétrico ao longo do eixo *y* é maior dentro da região destacada próxima da fonte. A linha vermelha representa a camada de óxido de alumínio.

A Figura 46(a) mostra as curvas típicas de saída e de transferência obtidas para os dispositivos construídos com PANI+0,05% SWCNT e a Figura 46(b) mostra estas curvas para os dispositivos construídos com PANI+0,1% SWCNT. As curvas características de saída foram medidas em diferentes V_{GS} , com incrementos constantes na tensão de *gate* (ΔV_{GS}) e sempre começando com $V_{GS} = 0$ V. Para essas curvas, V_{DS} variou de 0 V a 2 V em passos de 0,02 V e V_{GS} variou de 0 V a -2,0 V em passos de -0,5 V. Já as curvas de transferência foram obtidas mantendo-se $V_{DS} = 2$ V com V_{GS} variando de 0 V a -2 V em passos de -0,02 V.

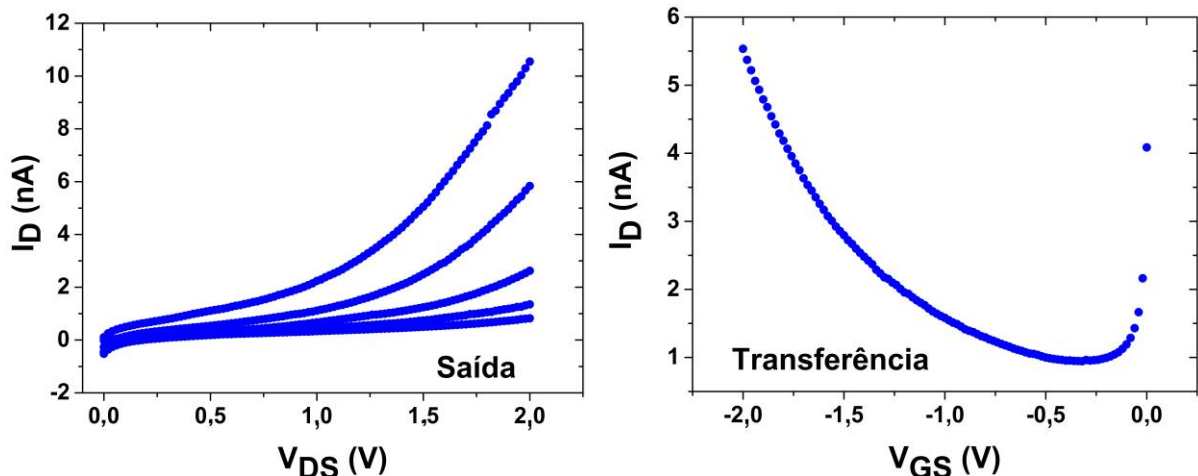


Figura 46(a). Curvas características de saída e de transferência para OFETs com compósitos de PANI+0,05% SWCNT.

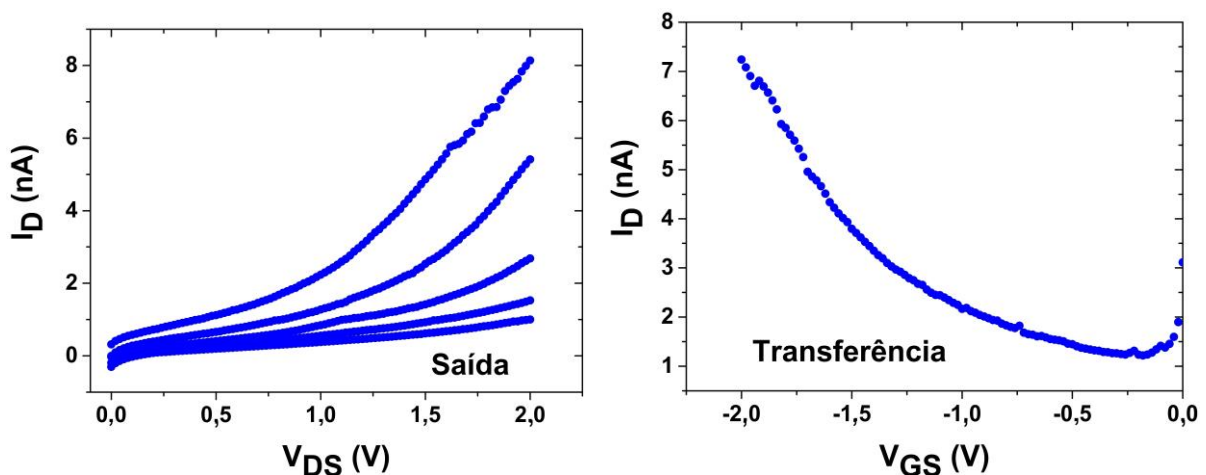


Figura 46(b). Curvas características de Saída e de Transferência para OFETs com compósitos de PANI+0,1% SWCNT.

Algumas características podem ser inferidas a partir dos dados das Figuras 46(a) e (b):

- (a) Os dispositivos foram capazes de operar em baixas tensões aplicadas, não superiores a 2 V, o que era desejável para os mesmos.
- (b) A corrente de saída pode ser razoavelmente modulada pela tensão de *gate*, onde os dispositivos com menor concentração de CNT no compósito tendem a mostrar uma variação maior da corrente de dreno com o aumento V_{GS} .
- (c) As características de saída dos transistores se desviam do comportamento de um OFET típico, pois I_D não satura em certas tensões

fonte-dreno, apesar do longo do canal ($8\text{ }\mu\text{m}$) em comparação com a espessura do filme ($\sim 250\text{ nm}$) [210].

- (d) Tanto a curva de saída, quanto a curva de transferência (ver Figura 48), apresentam linhas retas para altas tensões aplicadas quando a respectiva densidade de corrente é plotada em escala semi-log, o que indica que a densidade de corrente cresce exponencialmente com V_{DS} e $|V_G|$.

Também foram testados dispositivos fabricados usando apenas PANI na camada ativa, conforme apresentado na Figura 47. Estes dispositivos apresentaram correntes de dreno com magnitudes típicas entre duas e cinco vezes menores (dependendo das tensões aplicadas), se comparadas com as amostras de filmes compósitos contendo CNT. A grande maioria destes dispositivos tende a ter uma variação linear de I_D com V_{DS} (V_{GS}) mostrando uma modulação pobre da corrente de dreno com a tensão de *gate*, conforme curva características típica de saída de um FET construído com o filme de somente PANI mostrada na Figura 47(a).

No entanto, um pequeno número de amostras apenas com PANI teve uma variação exponencial de I_D com V_{DS} (V_{GS}) para campos elétricos elevados, ou seja, a dependência exponencial de I_D para as tensões de *gate* e dreno foi raramente observada em transistores sem a presença de CNT, conforme mostrado na Figura 47(b), enquanto que esta dependência foi sempre encontrada quando o compósito PANI/CNT foi utilizado como camada ativa.

As curvas características para os transistores construídos apenas com a PANI da Figura 47 (a) e (b) foram obtidas com V_{DS} variando de 0 V a 1,5 V em passos de 0,015 V e V_{GS} variando de 0 V a -1,5 V em passos de -0,375 V.

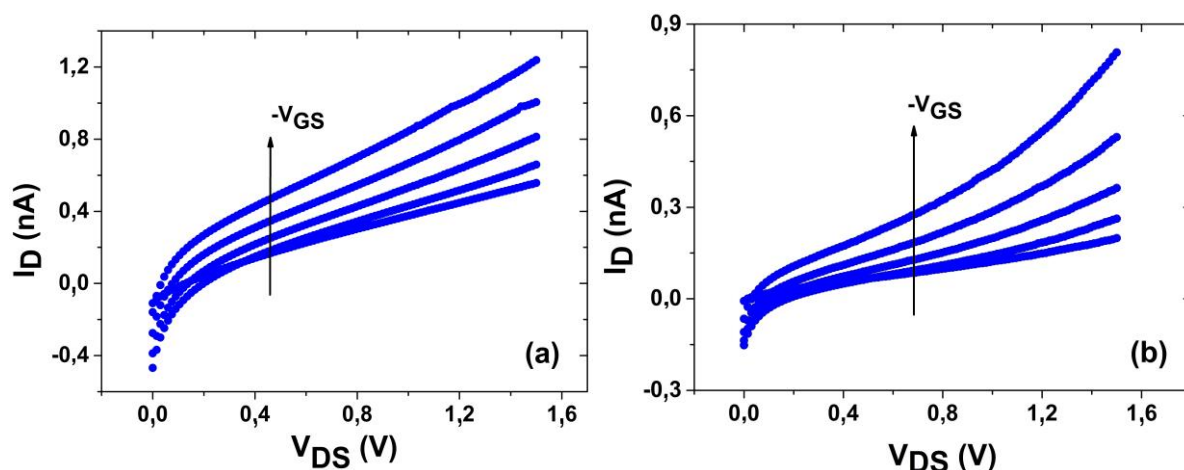


Figura 47. (a), (b): Característica de saída típica para transistores com apenas PANI. (c): Característica de saída atípica com variação exponencial para transistores com apenas PANI.

A partir dos resultados descritos acima, propõe-se um mecanismo físico geral para explicar o funcionamento dos transistores de PANI/CNT. A falta de corrente de saturação de dreno nas curvas características de saída e a dependência exponencial da corrente de dreno com a tensão de *gate* sugerem que o comportamento elétrico dos transistores é limitado pela injeção de portadores de carga pelos eletrodos. Além disso, devido a pequena variação da corrente em função da temperatura, medida pelo TSC em dispositivos de Al/PANI+CNT/Al (Figura 44), indica que a injeção de cargas a partir da camada ativa para os eletrodos de alumínio não é ativado termicamente à temperatura ambiente.

Esses resultados sugerem que o tunelamento é o processo físico que comanda a injeção de cargas nos dispositivos.

Uma vez que a dependência exponencial com as tensões aplicadas também foi encontrada numa minoria de dispositivos montados com o filme somente de PANI Figura 47(b), acredita-se que a injeção de tunelamento é, de fato, devido à barreira de potencial criada pela camada de óxido natural formada na superfície dos eletrodos de alumínio (representada pela linha vermelha no detalhe da Figura 45).

Considerando então um número N de junções de tunelamento paralelas com uma espessura constante w e área A_{TJ} e assumindo uma barreira de potencial simétrica contendo apenas o termo parabólico, a densidade de corrente de tunelamento encontrada utilizando a aproximação WKB (método Wentzel-Kramers-Brillouin) tem a forma da Equação (9) [211]

$$j(E_i) = j_N \exp \left[-\frac{\pi \chi w}{2} \left(\frac{|E_i|}{E_0} - 1 \right)^2 \right], |E_i| < E_0 \quad \text{Equação (9)}$$

onde $j_N = (A_{TJ}/A_C) N j_0$, A_C é a área do canal, $\chi \equiv (2mV_0/\hbar^2)^{1/2}$ é a constante de tunelamento, V_0 é a altura da barreira no centro da junção, \hbar é a constante de Planck, q é a carga elementar, m é a massa do elétron, $E_0 \equiv 4V_0/qw$ é o campo no centro da junção, E_i é a componente do campo elétrico no eixo i e j_0 é o fator pré-exponencial para uma junção simples, que inclui baixas variações de temperatura e fracos campos elétricos, quando são negligenciadas pequenas correntes reversas através da junção [211].

Decompondo as correntes de tunelamento no canal em componentes x e y do campo elétrico, a densidade de corrente total que flui entre fonte e dreno é obtida pela Equação (10):

$$j_{SD} = j(E_x) + j(E_y) \quad \text{Equação (10)}$$

onde E_x e E_y são as componentes do campo elétrico ao longo das direções x e y , respectivamente (Figura 45), e j é a corrente de tunelamento dada pela Equação (9). Para simplificar, adotou-se $E_x \approx V_{DS}/L$ na Equação (10), onde L é a largura do canal.

Como na fabricação dos transistores foi produzida uma considerável área de sobreposição entre os eletrodos de *gate* e fonte-dreno, existe então duas regiões formadas pelas camadas de CYTOP e CNT/PANI com espessura d onde o campo elétrico vertical é alto, e, devido ao esquema de polarização aplicado para a operação do transistor (Figura 45), o campo na componente vertical $\overline{E_y}$ é mais intenso próximo do eletrodo de fonte, uma vez que $\int \overline{E_y} dy \approx V_{DS} + |V_{GS}|$ nesta região.

Foi assumido então que a densidade de corrente devido a E_y na Equação (10) é dominada por tunelamento de buracos injetados pelo eletrodo de fonte. Além disso, também se assumiu que esta corrente de tunelamento é influenciada pela proximidade das estruturas tubulares condutoras (CNT) da superfície do eletrodo de Alumínio (detalhe da Figura 45), e, nos filmes somente de PANI, essas estruturas

são fibras localizadas entre grandes aglomerados do polímero, conforme Figura 40(a).

A adição de CNT altera a morfologia da camada de PANI aumentando a densidade de estruturas tubulares no filme nanocompósito (Figuras 40(b) e (c)). Como discutido acima, este efeito ocorre porque a polimerização preferencial da PANI na parede dos nanotubos resulta em uma cobertura de polímero sobre o nanotubo [119].

O campo elétrico entre a camada de PANI que recobre a ponta dos nanotubos metálicos e a superfície do eletrodo de fonte é algumas ordens de grandeza maior quando comparado ao campo elétrico da componente vertical $\overline{E_y}$ nesta região. Este efeito favorece a emissão de buracos por tunelamento do eletrodo de fonte para a camada de PANI, e, após a injeção por tunelamento, os buracos são guiados na direção do eletrodo de dreno pela influência do campo elétrico na direção x . Este pressuposto baseia-se na indicação de que as propriedades de emissão de campo de superfícies planas aparentes compostas por nanotubos de carbono são melhoradas devido aos intensos campos elétricos locais provocados por protuberâncias (pontas dos nanotubos) na faixa de nm [212].

Sabe-se também que a um potencial elétrico aplicado entre uma superfície revestida com nanotubos de carbono e um anodo produz elevados campos locais, que estão relacionados com o pequeno raio da ponta e o comprimento do CNT. Além disso, a amplificação de campo é maior quando a ponta do nanotubo é aberta [96]. No caso dos CNT utilizados neste trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram que a ponta dos mesmos é aberta [177].

Considerando o exposto, foi então adotado que $E_y \approx \beta(V_{DS} + |V_G|)/d$ na Equação (10), onde β é o fator de amplificação do campo elétrico associados às pontas dos CNT metálicos revestidos por PANI próximos do eletrodo de fonte [212].

Dessa forma, o fator N no termo j_N da Equação (9) é essencialmente determinado pelo número de pontas que se comportam como amplificadores do campo elétrico para melhorar a injeção de carga.

A Figura 46(a) e (b) foi plotada numa escala semi-log, mostrado na Figura 48(a) e (b), utilizando as respectivas densidades de corrente (J). As curvas das Figuras 48(a) e (b) foram ajustadas pelas Equações (9)-(10) para os dados experimentais usando j_N e β como parâmetros de ajuste. Para obtenção dos valores

iniciais de j_N e β , foi ajustada a curva $j_{DS} \times V_{DS}$ (saída) com $V_{GS} = 0$ V e mantendo-se estes valores calculados, foi calculada uma variação de tensão efetiva de *gate* teórica (ΔV_{GS}^*) que é capaz de ajustar todas as curvas medidas com $V_{GS} \neq 0$ (linhas pretas). Para conseguir ajustar os valores da corrente de tunelamento através da Equação (9), foram utilizados os valores de barreira de $V_0 = 4,0$ eV e $w = 1$ nm, que são valores de altura e largura de barreira encontradas para tunelamento em junções de filmes ultrafinos de óxido de alumínio (Al_yO_x) [213]. Utilizando novamente o mesmo j_N e β do ajuste da curva $j_{DS} \times V_{DS}$, encontrou-se um V_{DS}^* efetivo que é capaz de reproduzir a respectiva curva experimental $j_{DS} \times V_{GS}$ (transferência).

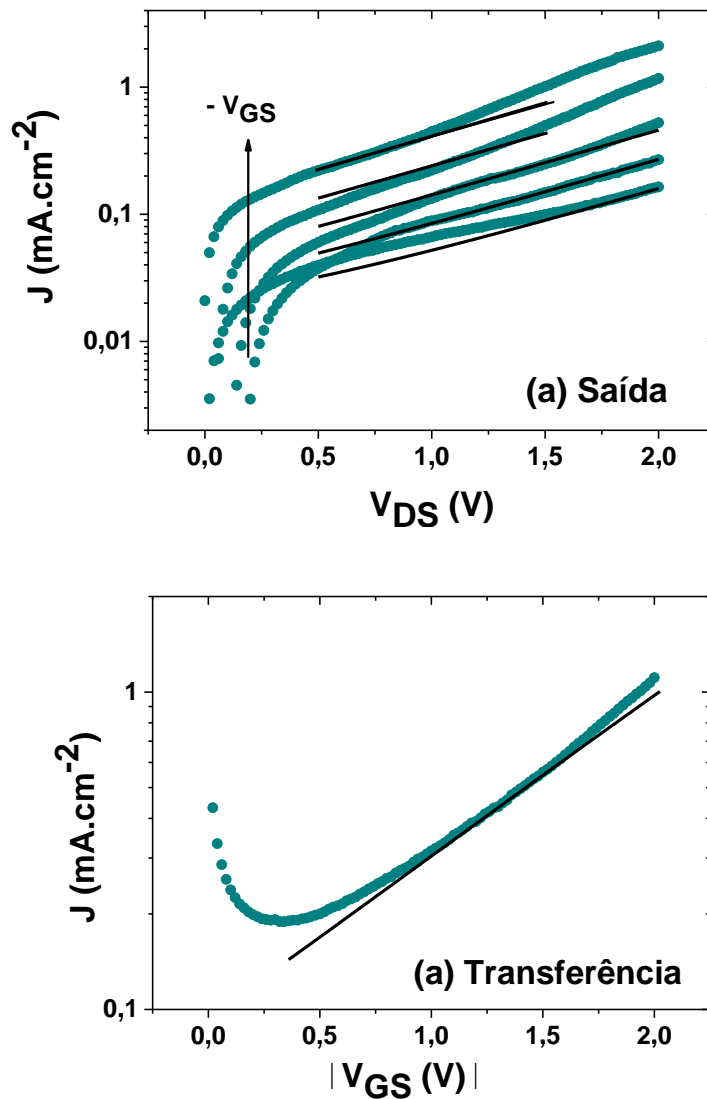


Figura 48(a): As linhas contínuas (pretas) são ajustes do modelo matemático em regimes de baixo campo elétrico, com $\Delta V_{GS}^* = 0,45$ V e $V_{DS}^* = 1,6$ V para o filme de PANI+0,05% SWCNT. A densidade de corrente (J) foi obtida para I_D considerando a área dada por 250 nm x 2 mm.

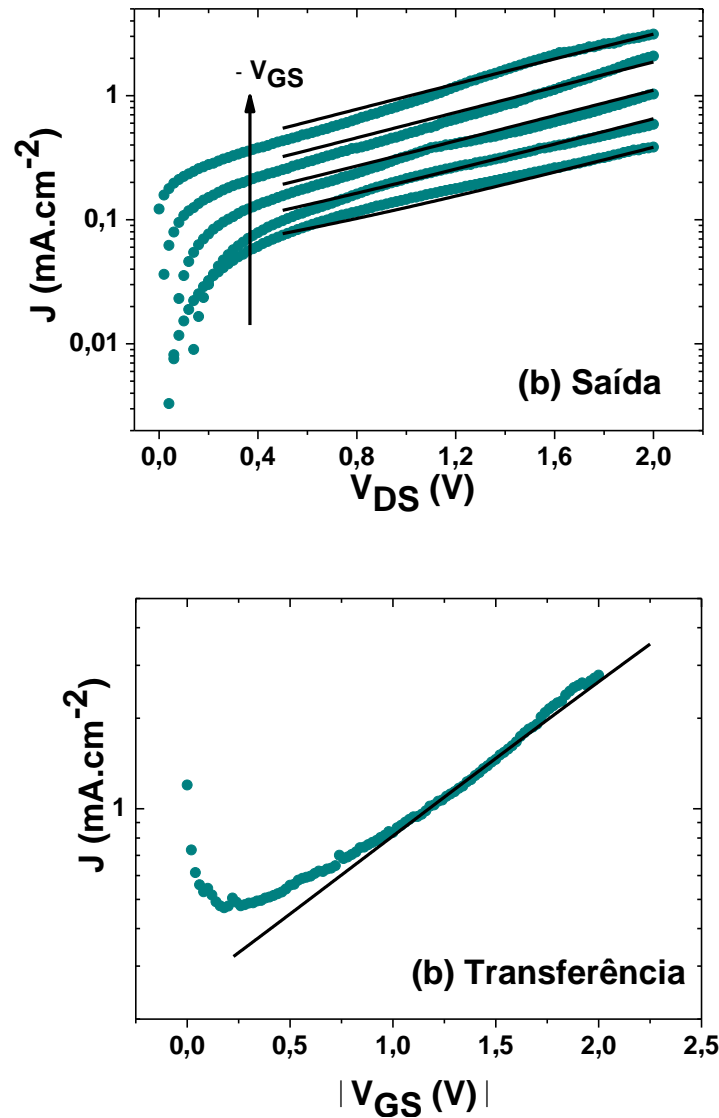


Figura 48(b): As linhas contínuas (pretas) são ajustes matemáticos do modelo para regimes de baixo campo elétrico, com $\Delta V_{GS}^* = 0,45$ V e $V_{DS}^* = 1,6$ V para o filme de PANI+0,1% SWCNT. A densidade de corrente (J) foi obtida para I_D considerando a área dada por 130 nm x 2 mm.

O motivo pelo qual foram consideradas as tensões efetivas, em vez das tensões reais aplicadas no modelo, foi devido à constatação de que as tensões reais aplicadas não ajustavam todas as curvas. Foram calculadas as razões entre as tensões efetivas teóricas, obtidas a partir do ajuste matemático, e as tensões experimentais aplicadas durante os testes ($\Delta V_{GS}^* / \Delta V_{GS}$ ou V_{DS}^* / V_{DS}). O resultado apresentou uma variação entre 0,73 e 0,9 e esta proporção se manteve constante para cada lote de transistores testados, não se alterando com a concentração de CNT. Essas diferenças podem ser atribuídas pelo fato de que a Equação (9) foi

deduzida para uma junção de tunelamento com largura w contida entre duas camadas metálicas e, além disso, há uma queda de tensão ao longo da camada de PANI no sistema, de modo que o campo elétrico no interior do óxido é diferente de E_y . Assumindo que $d \gg w$, sendo d a distância entre os eletrodos de fonte e *gate* (Figura 45), w a espessura da barreira e que não existem cargas presas na interface $\text{Al}_y\text{O}_x/\text{PANI}$, a partir da continuidade do campo elétrico na interface obtém-se $E_i \sim \epsilon_r E_y$, onde ϵ_r é a razão entre a constante dielétrica de PANI fracamente condutora (ϵ_{PANI}) e a constante dielétrica do óxido ($\epsilon_{\text{óxido}}$). É muito difícil determinar ϵ_r devido às peculiaridades da camada Al_yO_x eventualmente formada nos eletrodos do transistor, entretanto, é esperado que $\epsilon_r < 1$ porque $\epsilon_{\text{óxido}} (\sim 9,34)$ [214] enquanto que $\epsilon_{\text{PANI}} (\sim 5)$ [215], em consequência, o campo elétrico no interior da camada de óxido é ligeiramente menor do que o campo elétrico no interior da PANI. Este efeito explica, por que é possível ajustar os dados experimentais, utilizando valores de tensão ligeiramente mais baixos em relação aos valores reais, quando se adota que $E_i = E_y$ na Equação (9).

O modelo ajusta perfeitamente os dados experimentais para altas tensões aplicadas, especialmente para as amostras com maior concentração de CNT. Porém não ajusta para as curvas com baixa concentração CNT em toda a gama de V_{DS} . Para ajustar estas curvas em toda a gama de V_{DS} , será necessário variar j_N e β , pois em baixas tensões, a magnitude das correntes de fuga (item 4.2.6.2) torna-se comparável à magnitude da corrente injetada, e, devido a isso, o modelo não é capaz de descrever de forma satisfatória as curvas características de saída e de transferência medidas para essas tensões.

Além disso, em simulações eletrostáticas de penetração do campo elétrico entre nanotubos condutores idênticos paralelos em pé, indicam que β é geralmente menor do que a razão entre comprimento e diâmetro (razão de aspecto) do tubo [212]. Entretanto, β converge para a razão de aspecto quando a distância entre os tubos aumenta. Por outro lado, com uma redução da distância entre os nanotubos, provocado pelo aumento no número de nanotubos, existe uma redução do fator de amplificação β em comparação com a razão de aspecto física dos nanotubos. Isso ocorre devido aos efeitos blindagem do campo elétrico provocado pelos CNT vizinhos [212,216]. Portanto, os valores de β obtidos são compatíveis com os valores esperados para a faixa de razão de aspecto dos SWNT usados neste trabalho (entre

83 e 1250). Os valores de razão de aspecto foram obtidos considerando a distribuição dos CNT. Para o pior caso (83), o valor foi obtido dividindo o comprimento do nanotubo menor (100 nm) pelo diâmetro maior (1,2 nm). Para o melhor caso (1250), o valor foi obtido dividindo o comprimento do nanotubo maior (1000 nm) pelo diâmetro menor (0,8 nm) [177].

Para os dispositivos com menor concentração de CNT (PANI+0,05% SWCNT), observou-se que as curvas de $j_{DS} \times V_{DS}$ mostraram uma transição para um regime de alto campo (*High Field* - HF) com o aumento $|V_{GS}|$, onde a dependência de I_D com V_{DS} é maior. Dessa forma, a curva calculada usando os parâmetros encontrados a partir do ajuste matemático com $V_{GS} = 0$ V subestima j_{DS} . Foi verificado que esta transição ocorre em aproximadamente uma tensão constante (V_{th}) dado por $V_{th} = V_{DS} + |V_{GS}|$.

Nestes dispositivos com menor concentração de CNT ainda se pode aplicar a Equação (10) para ajustar j_{DS} no regime de HF (quando $V_{DS} + |V_{GS}| > V_{th}$) usando um valor menor de j_N e um valor maior de β comparado aos valores obtidos para os regimes de baixo campo (*Low Field* - LF) quando $V_{DS} + |V_{GS}| < V_{th}$.

A Figura 49 apresenta as curvas ajustadas com j_N e β para LH (linhas pretas) e com j_N e β para HF (linhas vermelhas tracejadas), além da transição V_{th} . A partir das curvas $j_{DS} \times V_{DS}$ (saída) da Figura 49 foi estimado $V_{th} \sim 2,70$ V.

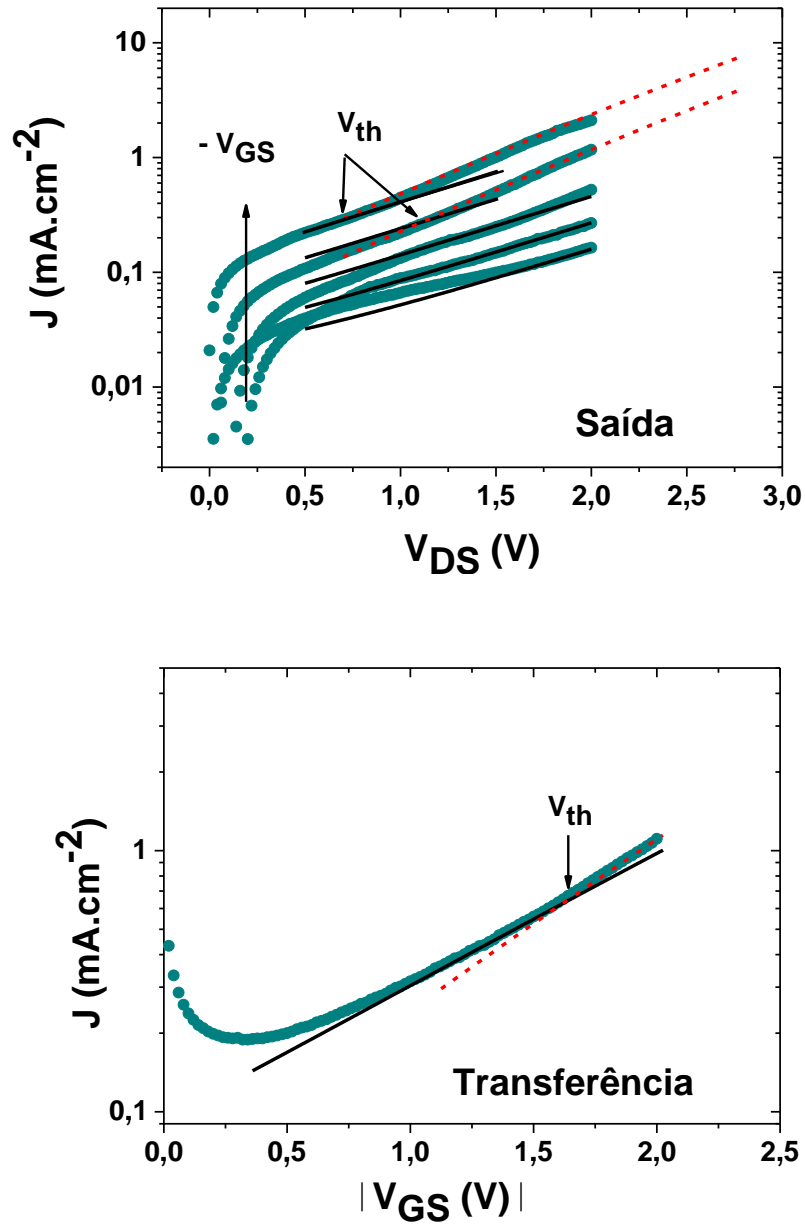


Figura 49: As linhas contínuas (pretas) e tracejadas (vermelhas) são ajustes do modelo matemático em regimes de baixo e alto campo elétrico, respectivamente, com $\Delta V_{GS}^* = 0,45\text{ V}$ e $V_{DS}^* = 1,6\text{ V}$ para o filme de PANI+0,05% SWCNT. A tensão total de *threshold* V_{th} é destacada nos gráficos. A densidade de corrente (J) foi obtida para I_D considerando a área dada por 250 nm x 2 mm.

Para os dispositivos com maior concentração de CNT (PANI+0,1% SWCNT), apenas o regime LF foi observado. A partir do ajuste dos dados experimentais, foram obtidos fatores β que variaram de 340 a 500.

Os parâmetros de ajuste das curvas das Figuras 48 e 49 estão resumidos na Tabela 2.

Razão CNT/PANI	PANI+0,05% SWCNT		PANI+0,1% SWCNT
Regime de campo	Baixo campo (LF)	Alto campo (HF)	Baixo campo (LF)
j_N (A/cm ²)	106,5	27,5	255,2
β	340	500	340

Tabela 2 – Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo (Equações (9)-(10)) para as curvas das Figuras 48 e 49.

Foi proposto que a transição LF/HF ocorre devido à presença de pontas de tubos com diferentes fatores de amplificação (relacionados com a razão de aspecto do CNT) e diferentes concentrações de pontas nas vizinhanças do eletrodo de fonte.

Para baixo $\overline{E_y}$ tal que $V_{DS}+|V_{GS}| < V_{th}$, a injeção próxima da fonte é dominada por um elevado número de pontas de tubo com baixos fatores de amplificação (β). No entanto, com o aumento de $V_{DS}+|V_{GS}|$, a magnitude da densidade de corrente injetada próxima das pontas com alto fator β , apesar de em menor quantidade, aumenta com $\overline{E_y}$ a uma taxa maior se comparado com j_{DS} produzido próximo da ponta de CNT com fator de amplificação menor.

Quando $V_{DS}+|V_{GS}| \sim V_{th}$, a j_{DS} injetada próxima dos locais com forte emissão de campo (pontas com alto fator β) compensam o seu menor número em relação aos locais com fatores de amplificação menores (pontas com baixo fator β).

Quando $V_{DS}+|V_{GS}| > V_{th}$, a densidade de corrente é totalmente dominada pelas pontas com maior fator de emissão de campo, apesar de em menor quantidade, devido a razões de aspecto mais elevadas.

Isso explica por que as curvas da Figura 49 em alta $|V_{GS}|$ são ajustadas pela Equação (10) adotando um j_N menor e um β maior do que os valores encontrados para o regime LF. Isto também explica por que não foi possível observar o regime de HF em amostras PANI+0,1% SWCNT. Devido ao grande número de CNT metálicos com baixos fatores de amplificação e ao efeito de blindagem produzido pela proximidade entre os nanotubos [212], V_{th} possui um valor além das faixas de tensão aplicada nos testes.

Utilizando os valores de j_N e β obtidos para os regimes LF e HF das curvas da Figura 49 e tornando $j_{SD}(\text{LF}) = j_{SD}(\text{HF})$ na Equação (10) para encontrar numericamente o valor de V_{DS}^* (para $V_{GS}^* = 0$ V) que atenda simultaneamente aos dois regimes, foi obtido $V_{DS}^* = \sim 2,15$ V. Como esse valor atende simultaneamente os regimes de LF e HF, significa que ele está exatamente na transição dos regimes, ou seja, $V_{DS}^* = V_{th}^*$. Uma vez que a razão V_{DS}^*/V_{DS} é de aproximadamente 0,8 para a amostra desta figura, este resultado corresponde de fato a $V_{th} = V_{th}^*/0,8 = 2,69$ V, que apresenta uma notável concordância com o valor experimental, que foi estimado em 2,70 V. A partir desta análise, pode-se calcular que o valor mais baixo de β produziria $V_{th} > 4,0$ V, tal que o regime HF não seria observado nas medidas dos transistores com alta concentração de CNT.

Assumindo a mesma razão entre os valores j_N na Tabela 2 para o dispositivo de PANI+0,05% SWCNT, pode-se estimar j_N para o regime de HF na amostra de PANI+0,1% SWCNT. Usando esse resultado obtido, foi calculado $\beta < 466$ para o fator de amplificação correspondente.

Considerando que o valor de β obtido para a amostra com menor concentração de nanotubos em regime HF foi de 500, este resultado indica que os efeitos de blindagem devido à alta concentração de estruturas tubulares de baixo β estão de fato exercendo uma função para reduzir a injeção por tunelamento próximo das pontas de PANI/CNT com razões de aspecto mais elevadas. Este resultado está de acordo com a observação de que os efeitos de blindagem produzem uma pobre emissão de campo em filmes com alta densidade CNT [212]. A Figura 50 apresenta a dispersão de campo em função da distância entre os nanotubos, mostrando o efeito de blindagem [212].

Na Figura 50(a) é mostrada uma simulação de linhas equipotenciais de campo elétrico, utilizando nanotubos de 1 μm de altura x 4 nm de diâmetro, realizada por Nilsson *et al* [212]. Primeiramente, foi feita a simulação para a distância de 1 μm entre os nanotubos. Ao diminuir a distância entre os nanotubos de 1 μm para 0,5 μm , observa-se que a penetração das linhas de campo diminui, e consequentemente o fator β , devido aos efeitos de blindagem quando a distância intertubos é diminuída. Na Figura 50(b) é apresentado o resultado de um teste de densidade de corrente em função da proximidade entre os tubos realizado por Nilsson *et al* [212]. Verifica-se

que a densidade de corrente vem crescendo, conforme ocorre a aproximação dos nanotubos, até atingir um valor máximo para uma distância entre nanotubos de $2\text{ }\mu\text{m}$, a partir da qual a densidade de corrente diminui rapidamente devido aos efeitos de blindagem.

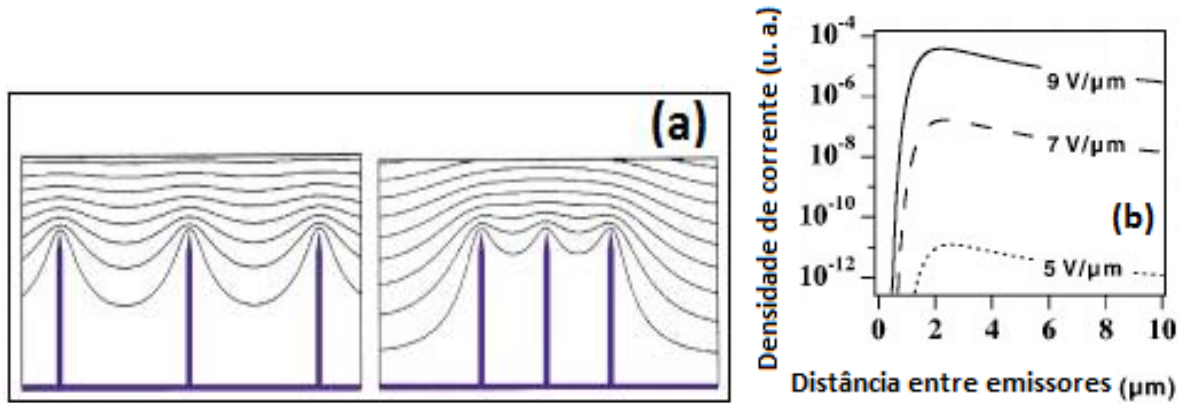


Figura 50. Simulação da dispersão de campo efetuada por Nilsson *et al.* [212].
(a): Simulação das linhas equipotenciais de campo eletrostático para nanotubos de $1\text{ }\mu\text{m}$ de altura x 4 nm de diâmetro, para as distâncias entre os tubos de 1 , e $0,5\text{ }\mu\text{m}$; (b): Teste da densidade de corrente em função da distância entre os nanotubos.

Retornando ao V_{th} na Figura 49, observa-se que ele apresenta um valor mais elevado na curva $j_{DS} \times V_{DS}$ medida a uma V_{GS} constante quando comparada ao valor da curva de $j_{DS} \times V_{GS}$ em V_{DS} constante. Neste gráfico, os parâmetros obtidos a partir do ajuste do gráfico de $j_{DS} \times V_{DS}$ no regime LF (Tabela 2) são capazes de reproduzir os dados experimentais até $V_{GS} \sim 1,62\text{ V}$ e a razão dessa mudança provavelmente também está relacionada aos efeitos de blindagem. A razão deste fato é que nos testes dos dispositivos, foi seguido um protocolo de medição no qual a curva característica de saída ($j_{DS} \times V_{DS}$) sempre foi medida antes da curva de transferência ($j_{DS} \times V_{GS}$). Como consequência, o transistor já havia sido submetido a elevados campos elétricos (obtenção da curva $j_{DS} \times V_{DS}$) e esta medição pode ter criado armadilhas para alguns portadores na camada de PANI que recobre os nanotubos adjacentes, o que aumentaria o efeito de blindagem. De fato, foi possível ajustar a curva $j_{DS} \times V_{GS}$ da Figura 49 na faixa de $V_{GS} > V_{th}$ (linhas tracejadas em vermelho) assumindo o mesmo j_N do regime de HF da Tabela 2, porém adotando um $\beta = 460$. Este valor mais baixo de β comparado com o valor encontrado a partir do ajuste de $j_{DS} \times V_{DS}$ no regime de HF ($\beta = 500$) de fato sugere que a redução do

aumento de campo é devido a uma menor penetração de campo elétrico nas regiões entre os tubos adjacentes.

Os valores de j_N na Equação (9) obtidos a partir do ajuste das curvas $j_{DS} \times V_{DS}$ no regime LF aumentam com o aumento da concentração de CNT no compósito. Assumindo j_0 (fator pré-exponencial), A_c (área do canal) e A_{tj} (área das junções), j_N (densidade de corrente nas junções) constantes na Equação (9), a dependência seria apenas do número de pontas de CNT próximas ao eletrodo de fonte que se comportam como amplificadores para o campo local.

No entanto, foi observado que soluções com maior concentração de CNT (menor volume de PANI) tendem a produzir filmes mais finos entre fonte e dreno. Se o parâmetro j_N for corrigido na Tabela 2, considerando a variação de área das diferentes espessuras dos filmes, verifica-se que N (número de junções) aumenta por um fator de 1,25 do filme de PANI+0,05% SWCNT para PANI+0,1% SWCNT enquanto que j_N varia por um fator de 2,41. Desta forma, a maior parte do aumento da densidade de corrente em razão do aumento da concentração de CNT vem das variações de espessura da camada de filme no canal, em função da espessura do filme.

A fraca dependência de N para os dispositivos com diferentes concentrações de nanotubos vem provavelmente do fato de a mesma massa CNT ser usada para fabricar a camada ativa; uma maior concentração de nanotubos produzido pelo menor volume de solução PANI só aumenta a probabilidade de que a ponta de um tubo será depositada nas proximidades do eletrodo de fonte.

Finalmente, observou-se que alguns filmes somente com PANI tinham uma resposta de efeito de campo similar ao dos filmes compósitos, mas apenas em elevadas tensões de *gate* (Figura 47(b)). Este comportamento foi atribuído à presença de fibras de PANI distendidas naqueles filmes (Figura 40(a)). Devido ao alto grau de planarização e orientação da cadeia, essas fibras tendem a ter uma condutividade mais elevada em comparação com outras regiões com aglomerados desordenados do filme de PANI. Além disso, em virtude de que essas cadeias são mais compactadas nessas estruturas, sugere-se também que o processo de desprotonação é menos eficaz para alterar o estado condutor de fibras distendidas.

Adicionalmente, as medições de XPS indicam que o tratamento térmico aplicado para secar a PANI é capaz de produzir uma oxidação parcial do filme [209], pois, como visto anteriormente, a razão (-N=/-NH-) deveria ser próximo de 1,0 para o

filme de PANI esmeraldina base, entretanto, a razão encontrada foi de 0,7. Este valor nos permite confirmar que a PANI mantém-se no estado esmeraldina base, porém levemente protonada. Além disso, concluímos que algumas fibras das regiões cristalinas da PANI não foram completamente desprotonadas durante o processo de desprotonação do filme, o que tenderia, em ambos os casos, a aumentar ligeiramente a condutividade do filme. Com base nessas evidências, sugere-se que as fibras poliméricas podem desempenhar o mesmo papel no filme unicamente de PANI como as estruturas tubulares encontradas nos compósitos de PANI/CNT. Porém, como essas fibras são menos condutoras e a sua orientação é menos organizada em comparação com as estruturas de CNT (Figuras 40(b) e (c)), as suas propriedades de aumento de campo são menos intensos.

Outro dado importante observado através das medições de XPS é o grau de oxidação da PANI encontrado nos compósitos PANI/CNT, que é mais baixo em comparação com a camada unicamente de PANI. Este efeito foi entendido como uma consequência da capacidade do CNT em dissipar eficientemente o calor a partir do tratamento térmico utilizado para secar os filmes, reduzindo assim a protonação da PANI causada pelo tratamento térmico. Como resultado, a camada de PANI nos filmes compósitos tende a ser menos condutora do que nos filmes de PANI pura.

No entanto, os dispositivos fabricados com os compósitos apresentaram o maior efeito de modulação de campo da corrente de dreno, e, novamente, este comportamento aponta para o papel central desempenhado pelo CNT para induzir uma forma mais organizada às estruturas tubulares, aumentando a injeção por tunelamento.

4.2.6.2 A influência das correntes de fuga

A corrente deslocada de dreno é uma corrente reversa que surge quando uma tensão é aplicada no *gate* com $V_{DS} = 0$. A presença deste efeito indesejado pode distorcer a corrente de dreno na região de baixas V_{DS} e pode ser causada por corrente de fuga através do dielétrico [217,218].

Nos dispositivos construídos para este trabalho, existe uma sobreposição entre as áreas de *gate* com fonte/dreno necessárias para criar uma região de

intenso campo elétrico perto da fonte (onde as contribuições dos campos produzidos por V_{DS} e V_{GS} são aditivas).

Adicionalmente, esta zona também pode induzir correntes de fuga através do eletrodo de *gate*. Consequentemente, uma boa propriedade de isolamento da camada CYTOP é crucial para a operação desse transistor. Na verdade, pode-se observar que, de fato $I_D \neq 0$ quando $V_{DS} = 0$ nas curvas de saída das Figuras 46 e 47.

Esta corrente deslocada de dreno negativa reduz j_{SD} em baixas V_{DS} porque uma fração dos portadores injetados pelo campo E_y pode não alcançar o dreno devido ao deslocamento de deriva produzido por E_x . Isto é especialmente crítico quando a resistividade do canal é alta pois, neste caso, os portadores injetados podem acumular-se perto da interface de semiconductor/dielétrico e, eventualmente, atravessar a camada de CYTOP e serem coletados pelo *gate*.

Como consequência, a corrente de dreno medida é menor em comparação com a corrente de tunelamento injetada próximas da fonte. Este efeito é especialmente perceptível para os dispositivos fabricados apenas com a PANI, devido à alta resistência da camada de polímero depositada entre a fonte e o dreno. Como V_{DS} aumenta para um V_{GS} fixo, E_x também aumenta e a resistividade do canal diminui pela indução de maior densidade de portadores injetados.

Esse processo é mais eficiente para os dispositivos com CNT devido ao reforço do campo elétrico local próximo da fonte. A presença de uma elevada densidade de portadores livres perto das pontas dos CNT/fibras de PANI diminui exponencialmente a resistividade da camada de PANI no canal com o aumento da tensão V_{DS} . Consequentemente, a resistência do canal torna-se menor em comparação com a resistência da camada CYTOP. Como resultado, mais portadores de carga são capazes de atingir o dreno, de modo que j_{SD} tende a ser determinado pela densidade de corrente de tunelamento a partir das Equações (9) e (10) (ver Figura 49).

A amplificação do campo elétrico perto da fonte, induzido pela presença de tubos no compósito CNT/PANI, também aumenta a injeção de carga na zona sobreposta sob a influência de V_{DS} , mesmo quando a tensão da *gate* é zero. Esse efeito tende a aumentar ligeiramente a I_D medida com $V_{GS} = 0$ V (corrente I_{off}), o qual tende a reduzir a razão *on/off* [217,219].

Assumindo que I_{on} é a corrente de dreno obtida com o mais alto V_{DS} aplicado e V_{GS} (variando entre 1,5 V e 2,0 V, dependendo da amostra) e medindo I_{on} nas tensões V_{DS} correspondentes, foi encontrada uma razão *on/off* entre 2,8 e 13 para os transistores. As maiores razões *on/off* foram obtidas para dispositivos com concentração de PANI+0,05% SWCNT devido a uma maior corrente I_{on} produzida pelo alto regime de campo (HF) nos quais a corrente I_{off} aumenta apenas ligeiramente com a concentração de CNT.

Embora o desempenho do dispositivo não seja o objetivo principal deste trabalho, pois, conforme já comentado, a maioria dos OFETs consegue razões *on/off* relativamente baixas [52] (e o interesse era o estudo da influência do campo elétrico vertical sobre o dispositivo), é interessante notar que os valores da razão *on/off* obtidas são comparáveis aos valores obtidos em memórias montadas com nanofibras de PANI e nanopartículas de ouro (cerca de 20 [220]). Eles também são melhores do que as razões *on/off* encontrados em FETs montados com nanofibras de polianilina/óxido de polietileno (de apenas 2 [58]).

A partir dessa discussão, é evidente que melhorias na razão *on/off* dos transistores de PANI/CNT dependem de um cuidadoso ajuste da concentração de CNT, a fim de produzir a maior amplificação de campo possível sem aumentar fortemente a magnitude da corrente I_{off} .

4.2.7 Conclusões parciais

- ✓ Analisando os espectros Raman, observa-se uma clara contribuição a partir dos SWCNT nos espectros dos compósitos, que apresentam as bandas características da PANI e dos SWCNT.
- ✓ Através das imagens MEV, verifica-se que a polimerização de PANI ocorre na superfície dos nanotubos produzindo estruturas tubulares, formadas por nanotubos de carbono metálicos cobertos com uma camada de PANI.
- ✓ Verifica-se que a variação de efeito de campo na corrente de dreno é ruim para o filme usando apenas PANI. Porém, melhora com o aumento da concentração de CNT no compósito e este efeito é atribuído às mudanças morfológicas da

polianilina produzidas pela presença da CNT devido à presença das estruturas tubulares formadas na polimerização da PANI.

- ✓ A curva de resposta do transistor apresenta uma variação exponencial com o crescimento de V_{DS} e não é influenciada pela temperatura, conforme exige o teste TSDC.
- ✓ A variação exponencial apresentada pelo transistor possui dois regimes de condução em função do campo elétrico vertical aplicado no *gate*, provocados por tunelamento através da fina barreira de óxido de alumínio.
- ✓ A fórmula proposta explica perfeitamente os regimes de amplificação em alto campo elétrico (HF) e baixo campo elétrico (LF), provocados por esse campo elétrico vertical aplicado ao dispositivo.
- ✓ Os nanotubos são um fator importante na injeção de tunelamento quando estão localizados próximo ao eletrodo de fonte. Devido à elevada razão de aspecto desses tubos, há uma amplificação do campo elétrico na vizinhança das suas pontas e este campo elétrico local amplificado aumenta a injeção por tunelamento de buracos na camada polimérica.
- ✓ As amostras com menor concentração de nanotubos apresentaram uma maior modulação da corrente de dreno, com o aumento da tensão de *gate*. Nestes dispositivos, ocorre a transição no campo de LF para HF, provocando uma forte dependência entre a corrente de tunelamento e as tensões aplicadas no *gate*. Esta transição de campo origina-se do fato de que, um pequeno número de pontas de tubo com β alto, começa a dominar a injeção de portadores com o aumento do campo elétrico.
- ✓ Nas amostras com maior concentração CNT, a injeção de tunelamento é dominada por um grande número de estruturas tubulares com β baixo. Além disso, a blindagem eletrostática provocada pela proximidade de CNT metálicos vizinhos diminui a penetração do campo na região entre os tubos. Este efeito reduz o fator médio de amplificação, diminuindo a dependência da injeção de tunelamento da tensão da *gate*.
- ✓ A formação das estruturas tubulares de CNT/PANI é um fator chave para melhorar a modulação de efeito de campo da injeção por tunelamento. Assim, uma morfologia melhorada destas estruturas tubulares para produzir elevados β

sob uma concentração controlada de CNT são parâmetros importantes para aperfeiçoar a injeção de tunelamento nos transistores.

- ✓ Outra observação importante é que a dependência exponencial da corrente de dreno também foi percebida em algumas amostras de filmes contendo apenas PANI. Ele também está relacionado à presença de pontas de fibras ainda levemente protonadas próximas ao eletrodo de fonte. Esta protonação, surgida na desprotonação e durante o processo de secagem do filme, foi confirmada através da análise XPS.
- ✓ Os transistores aqui desenvolvidos funcionaram como transistores de tunelamento através da amplificação do campo elétrico. Embora o desempenho do dispositivo não tenha sido o objetivo principal deste trabalho, é interessante notar que os valores da razão on/off obtidos são comparáveis aos valores obtidos em outros dispositivos fabricados com compósitos utilizando a PANI. A melhoria deste fator nos transistores de PANI/CNT depende de um cuidadoso ajuste da concentração de CNT, a fim de produzir a maior amplificação campo possível sem aumentar fortemente a magnitude da corrente I_{off} .

5 CONCLUSÕES

Antes da construção de dispositivos OFET, foi necessário primeiramente estudar as características de transporte em compósitos de PANI/CNT.

✓ Estudo das características elétricas e morfológicas do filme automontado de PANI/MWCNT:

- Verificou-se que o transporte de cargas é quase 1D, justificando a adoção do modelo modificado de Kaiser.
- O uso das equações de tunelamento de Simmons mostrou-se apropriado.
- Verificou-se que o transporte de cargas ocorre por tunelamento dentro de determinada faixa de espessuras da PANI.
- Verificou-se que existe um limite de percolação na condutividade do compósito com o aumento de nanotubos de carbono na massa polimérica.

✓ Estudo das características elétricas e morfológicas do filme automontado de PANI/SWCNT aplicado na geometria FET:

- A razão de aspecto dos tubos metálicos próximos do eletrodo de fonte é um fator importante para a amplificação do campo elétrico e para a injeção por tunelamento.
- A quantidade de tubos influencia na transição de campo e na penetração de campo no polímero devido ao efeito de blindagem.
- Os dispositivos funcionaram como transistores de tunelamento por amplificação de campo elétrico.
- O ajuste da concentração de CNT pode produzir a maior amplificação campo sem aumentar muito a corrente I_{off} , melhorando a razão *on/off*.

Neste trabalho, em ambos os filmes compósitos automontados de PANI/MWCNT e PANI/SWCNT, foram estudadas as propriedades elétricas dos filmes e os processos de transporte de cargas. Para os dois compósitos foi tentada a aplicação na geometria FET. O compósito de PANI/MWCNT não funcionou para esta aplicação devido à condutividade do filme em função do tipo e características do nanotubo, entretanto, o compósito de PANI/SWCNT funcionou nesta geometria como transistor de tunelamento por amplificação de campo elétrico.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos estudos aqui desenvolvidos, para continuidade dos estudos de filmes automontados aplicados em geometria FET, sugere-se os seguintes tópicos:

- 1- A avaliar o desempenho do compósito de Polianilina/óxido de grafeno reduzido (rGO) montado na geometria FET.

Considerando o trabalho aqui desenvolvido e que a síntese de PANI/rGO é feita por polimerização interfacial desde 2013 [221], sugerimos a aplicação do compósito PANI/rGO nesta geometria. Para os compósitos de PANI/Grafeno, a maioria das aplicações atuais é em supercapacitores para armazenamento de energia [222-224], sensores bioquímicos [225-227] e sensores de gás [228,229], porém não foram encontradas referências sobre o estudo deste compósito aplicado na geometria FET.

- 2- Avaliar o desempenho de filmes de PANI/SWCNT aplicados na geometria FET, em montagem de dispositivos do tipo empilhamento (*staggered*).

Aplicando a técnica de construção de dispositivos com filmes automontados obtidos por polimerização interfacial utilizadas neste trabalho, sugerimos a montagem na geometria *staggered*, pois essa geometria geralmente apresenta uma resistência de contato menor do que a geometria planar. Este fato ocorre porque a montagem *staggered* apresenta uma maior área efetiva de contato entre o filme e os eletrodos de fonte e dreno, devendo gerar curvas com regiões ôhmicas mais próximas daquelas curvas padrão produzidas por FET [230].

- 3- Testar outros polímeros condutores, como o politiofeno.

Aplicando a técnica de montagem com filmes automontados obtidos por polimerização interfacial utilizadas neste trabalho, sugerimos a aplicação do filme compósito automontado de politiofeno com grafeno e com nanotubos de carbono [104,231]. O politiofeno é um polímero bastante estudado para aplicação em dispositivos FET [232,233], porém quase não existem referências do uso do compósito politiofeno/nanotubos de carbono ou politiofeno/grafeno neste tipo de aplicação.

4- Construir e avaliar dispositivos sobre substratos flexíveis.

Desde 2009 vem sendo desenvolvidos eletrodos flexíveis de MWCNT [133], de PANI/MWCNT em 2013 [199], de PANI/SWCNT e PANI/rGO em 2015 [234] e aplicação de filmes compósitos de PANI/SWCNT flexíveis em supercapacitores em 2014 [65]. Utilizando os filmes automontados utilizados neste trabalho, em conjunto com os eletrodos citados, construir e estudar dispositivos flexíveis na geometria FET.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O'HARA, J.F.; *et al.* **Tunnel-diode loaded split-ring resonators as a foundation for nonlinear metamaterials**. SPIE NanoScience+ Engineering. International Society for Optics and Photonics, 2011.
- [2] DYLLA, H.F. e CORNELIUSSEN, S.T. **John Ambrose Fleming and the beginning of electronics**. Journal of Vacuum Science & Technology A. **vol.** 23, p. 1244-1251, 2005.
- [3] WIKI, E.A.T.H. **The Diode**. 2015. Disponível em: <http://ethw.org/Diode>. Acessado em 06/04/2015.
- [4] DE FOREST, L. **The audion-detector and amplifier**. Radio Engineers, Proceedings of the Institute of. **vol.** 2, p. 15-29, 1914.
- [5] MORRIS, P. **A review of the development of the British thermionic valve industry**. Transactions of the Newcomen Society. **vol.** 65, p. 57, 1994.
- [6] ROWE, E.; *et al.* **Thermionic valves of improved quality for government and industrial purposes**. Proceedings of the IEE-Part B: Radio and Electronic Engineering. **vol.** 102, p. 343-357, 1955.
- [7] VAN C, W.A.R. **Electronic relay arrangement for protecting power systems**, Google Patents, 1950.
- [8] PLATZMAN, G.W. **The ENIAC Computations of 1950—Gateway to Numerical Weather Prediction**. Bulletin of the American Meteorological Society. **vol.** 60, p. 302-312, 1979.
- [9] BATISTA, D. **O que é válvula termiônica?** 2008. Disponível em: <http://www.jornallivre.com.br/162573/o-que-e-valvula-termionica.html>. Acessado em 06/04/2015.
- [10] FAZANO, C. **O triodo**. 2012. Disponível em: <http://www.fazano.pro.br/indice.html>. Acessado em 07/01.
- [11] LILIENFELD, J.E. **US Patent 1**. **vol.** 745 175, 1930.
- [12] HOROWITZ, G. **Organic field-effect transistors**. Advanced Materials. **vol.** 10, p. 365-377, 1998.
- [13] HADZIIOANNOU, G.V.H., P.F. **Front Matter**. 1 ed. Semiconducting Polymers: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [14] POSSAGNO, R. **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono** Dissertação de Mestrado – UFPR 2005.

- [15] MARIANO, L.C. **Estudo das propriedades elétricas do compósito de Polianilina e nanotubos de carbono com aplicação em transistores de efeito de campo**. Dissertação de Mestrado - UFPR. 2012.
- [16] BRINKMAN, W.F.; *et al.* **A history of the invention of the transistor and where it will lead us**. Solid-State Circuits, IEEE Journal of. **vol.** 32, p. 1858-1865, 1997.
- [17] THEVENOD, L. **Etude de la mobilité dans des transistors intégrant un oxyde de forte permittivité et une grille métallique**, Grenoble, INPG, 2009.
- [18] TEZNER, S. **Unipolar field-effect transistors**. US Patent 2939057 A. 1958.
- [19] ARNS, R.G. **The other transistor: early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor**. Engineering Science & Education Journal, 1998 **vol.** 7, 233-240.
- [20] SHOCKLEY, W. **A Unipolar "Field-Effect" Transistor**. Proceedings of the IRE. **vol.** 40, p. 1365-1376, 1952.
- [21] SZE, S.M.N., K. K. **Physics Semiconductos Devices 3ed**, New Jersey: John Wiley & sons, **vol.** 1, 2006.
- [22] MORIMOTO, C.E. **Os primeiros chips - A história da informática**. 2014. Disponível em: <http://www.hardware.com.br/guias/historia-informatica/primeiros-chips.html>. Acessado em 31/03/2015.
- [23] CITIZENDIUM. **Intel 8088**. 2015. Disponível em: http://en.citizendium.org/wiki/Intel_8008. Acessado em 09/04/2015.
- [24] SCHALLER, R.R. **Moore's law: past, present and future**. Spectrum, IEEE. **vol.** 34, p. 52-59, 1997.
- [25] MENTA, A.B.F.R.M.M.E. **Eletrônica - Da válvula ao transistor**. Portal do professor. 2009. Disponível em: <http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=5352>. Acessado em 07/04/2015.
- [26] HYPESCIENCE. **Como o transistor revolucionou a tecnologia 65 anos atrás**. 2015. Disponível em: <http://hypescience.com/como-o-transistor-revolucionou-a-tecnologia-65-anos-atras/>. Acessado em 23/02/2016.
- [27] INFORMÁTICA, F.A. **Série Componentes – O Microprocessador**. 2010. Disponível em: <https://facilitandoainformatica.wordpress.com/2010/05/21/serie-componentes-o-microprocessador/>. Acessado em 23/02/2016.
- [28] ENDERLEIN, R. **Microeletrônica**, São Paulo, Brazil: Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, 1994.

- [29] FAZANO, C. **O transistor de efeito de campo - FET**. A idade do elétron. 2011. Disponível em: <http://www.fazano.pro.br/port108.html>. Acessado em 01/11/2011.
- [30] DA SILVA, S.D.F.C.; *et al.* **Processamento e caracterização óptica e elétrica de transistor de efeito ferroelétricos**. Horizonte Científico. vol. 6, 2012.
- [31] HUANG, C.; *et al.* **Field effect transistor applications**. American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics, Transactions of the. vol. 75, p. 323-329, 1956.
- [32] LARA, T.M. **Transistor de Efeito de Campo**. 2015. Disponível em: <http://ppgel.net.br/uaisoccer/downloads/1281282748.pdf>. Acessado em 23/04/2015.
- [33] ORIONNETO.WORDPRESS.COM. **Análise do FET para pequenos sinais**. 2011. Disponível em: <https://orionneto.files.wordpress.com/2011/03/capc3adtulo-09-anc3a1lise-de-fet.pdf>. Acessado em 03/07.
- [34] VERES, J.; *et al.* **Gate insulators in organic field-effect transistors**. Chemistry of Materials. vol. 16, p. 4543-4555, 2004.
- [35] SAH, R.L.Y. **Evolution of the MOS transistor-from conception to VLSI**. Proceedings of the IEEE. vol. 76, p. 1280-1326, 1988.
- [36] SCHULZ, M. **The end of the road for silicon?** Nature. vol. 399, p. 729-730, 1999.
- [37] KUO, C.-T. e CHIOU, W.-H. **Field-effect transistor with polyaniline thin film as semiconductor**. Synthetic metals. vol. 88, p. 23-30, 1997.
- [38] SEDRA, A.S. e SMITH, K.C. **Microelectronic circuits**. 4 ed: Oxford University Press, 1998.
- [39] REZENDE, S.M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2ª ed, São Paulo, Brazil: JosÉ Roberto Marinho, 2004.
- [40] FLOYD, T. **Sistemas Digitais: Fundamentos e Aplicações**: Bookman, 2009.
- [41] TURNER, L.W. **Circuitos e Dispositivos Eletronicos**. 4 ed: Hemus, 2004.
- [42] BRASIL, I. **32 Curiosidades sobre os processadores Intel de 32 nanômetros**. 2010. Disponível em: http://newsroom.intel.com/community/pt_br/blog/2010/02/02/32-curiosidades-sobre-os-processadores-intel-de-32-nan%C3%B4metros?wapkw=transistores+fabricados&_ga=1.120640961.835059821.1429207452. Acessado em 20/04/2015.
- [43] PANDI, G. e RAMIAH, S. **Polyaniline-carbon nanotube composites**. Pure and Applied Chemistry 2008.

- [44] SHIRAKAWA, H.; *et al.* **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)**. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. p. 578-580, 1977.
- [45] FORREST, S.R. **The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic**. Nature. vol. 428, p. 911-918, 2004.
- [46] KYMISSIS, I. **Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization**. 1 ed: Springer, 2009.
- [47] TANG, C.W. **Two-layer organic photovoltaic cell**. Applied Physics Letters. vol. 48, p. 183-185, 1986.
- [48] WEBER, M.J. **Selected papers on phosphors, light emitting diodes, and scintillators: applications of photoluminescence, cathodoluminescence, electroluminescence, and radioluminescence**: SPIE Optical Engineering Press, 1998.
- [49] MARTEL, R.; *et al.* **Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors**. Applied Physics Letters. vol. 73, p. 2447-2449, 1998.
- [50] PHILIP, B.; *et al.* **A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites**. Smart materials and structures. vol. 13, p. N105, 2004.
- [51] SARAGI, T.P.I.; *et al.* **High ON/OFF ratio and stability of amorphous organic field-effect transistors based on spiro-linked compounds**. Synthetic Metals. vol. 148, p. 267-270, 2005.
- [52] SIRRINGHAUS, H.; *et al.* **Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers**. Science. vol. 280, p. 1741-1744, 1998.
- [53] GEIM, A.K. e NOVOSELOV, K.S. **The rise of graphene**. Nat Mater. vol. 6, p. 183-191, 2007.
- [54] SANTOS, C.A. **Promessas tecnológicas do grafeno**. 2010. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/promessas-tecnologicas-do-grafeno>. Acessado em 10/05/2012.
- [55] DOMINGUES, S.H.; *et al.* **Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization**. Chemical Communications. vol. 47, p. 2592-2594, 2011.
- [56] KATZ, H.E. e BAO, Z. **The Physical Chemistry of Organic Field-Effect Transistors**. The Journal of Physical Chemistry B. vol. 104, p. 671-678, 2000.
- [57] WANEKAYA, A.K.; *et al.* **Field-Effect Transistors Based on Single Nanowires of Conducting Polymers**. The Journal of Physical Chemistry C. vol. 111, p. 5218-5221, 2007.

- [58] PINTO, N.J.; *et al.* **Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor**. *Applied Physics Letters*. vol. 83, p. 4244-4246, 2003.
- [59] LIU, S.F.; *et al.* **Single-Walled Carbon Nanotube–Metalloporphyrin Chemiresistive Gas Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds**. *Chemistry of Materials*. 2015.
- [60] LIU, N.; *et al.* **High-performance carbon nanotube thin-film transistors on flexible paper substrates**. *Applied Physics Letters*. vol. 106, p. 103106, 2015.
- [61] WU, M.-Y.; *et al.* **Highly stretchable carbon nanotube transistors enabled by buckled ion gel gate dielectrics**. *Applied Physics Letters*. vol. 107, p. 053301, 2015.
- [62] MARMISOLLÉ, W. e AZZARONI, O. **Recent Developments in the Layer-by-Layer Assembly of Polyaniline and Carbon Nanomaterials for Energy Storage and Sensing Applications. From Synthetic Aspects to Structural and Functional Characterization**. *Nanoscale*. 2016.
- [63] DONG, B.; *et al.* **Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor**. *Materials Science and Engineering: B*. vol. 143, p. 7-13, 2007.
- [64] POTPHODE, D.D.; *et al.* **Polyaniline/partially exfoliated multi-walled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors**. *Electrochimica Acta*. vol. 155, p. 402-410, 2015.
- [65] DE SOUZA, V.H.R.; *et al.* **Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces**. *Journal of Power Sources*. vol. 260, p. 34-42, 2014.
- [66] GAUTAM, V.; *et al.* **Preparation and characterization of polyaniline, multiwall carbon nanotubes, and starch bionanocomposite material for potential bioanalytical applications**. *Polymer Composites*. 2015.
- [67] FANG, Y.; *et al.* **Preparation in-situ of carbon nanotubes/polyaniline modified electrode and application for ascorbic acid detection**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 755, p. 39-46, 2015.
- [68] LIM, J.-H.; *et al.* **Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes**. *Nanotechnology*. vol. 21, p. 075502, 2010.
- [69] YOO, R.; *et al.* **Nano-composite sensors composed of single-walled carbon nanotubes and polyaniline for the detection of a nerve agent simulant gas**. *Sensors and Actuators B: Chemical*. vol. 209, p. 444-448, 2015.

- [70] LIAO, Y.; *et al.* **Carrier Mobility of Single-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Polyaniline Nanofibers**. The Journal of Physical Chemistry C. **vol.** 115, p. 16187-16192, 2011.
- [71] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., **vol.** 1, 2002.
- [72] NAVARRO, R.F. **A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna**. Revista eletrônica de materiais e processos. **vol.** 1, p. 01-11, 2006.
- [73] PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia**: Hemus, 1997.
- [74] ZARBIN, A.J. **Química de (nano) materiais**. Química Nova. **vol.** 30, p. 1469, 2007.
- [75] RAMESH, K.T. **Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms**. 1 ed, Baltimores: Springer Science&Business Media, **vol.** 1, 2009.
- [76] STONE, V.; *et al.* **Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation**. Science of the Total Environment. **vol.** 408, p. 1745-1754, 2010.
- [77] KREYLING, W.G.; *et al.* **A complementary definition of nanomaterial**. Nano Today. **vol.** 5, p. 165-168, 2010.
- [78] MARTIN, C.R. **Nanomaterials--a membrane-based synthetic approach**, DTIC Document, 1994.
- [79] RAO, C.E.N.E.R.; *et al.* **Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial**. Angewandte Chemie International Edition. **vol.** 48, p. 7752-7777, 2009.
- [80] PITKETHLY, M.J. **Nanomaterials – the driving force**. Materials Today. **vol.** 7, p. 20-29, 2004.
- [81] RAMDSEN, J.J. **What is nanotechnology?** Nanotechnology Perceptions. **vol.** 3-17, 2005.
- [82] HIRSCH, A. **The era of carbon allotropes**. Nat Mater. **vol.** 9, p. 868-871, 2010.
- [83] DRESSELHAUS, M.S.; *et al.* **Raman spectroscopy of carbon nanotubes**. Physics Reports. **vol.** 409, p. 47-99, 2005.
- [84] SALES, F. **Grafeno e suas aplicações**. 2013. Disponível em: http://www.dsc.ufcg.edu.br/~pet/jornal/outubro2013/materias/inovacoes_tecnologicas.html. Acessado em 30/08.

- [85] CAVA, C.E. **Sensores de gases utilizando Nanotubos de Carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita.**, in PIPE, Universidade Federal do Paraná. p. 119, 2012.
- [86] O'CONNELL, M.J. **Carbon nanotubes: properties and applications:** CRC press, 2006.
- [87] WALLACE, P.R. **The band theory of graphite.** Physical Review. **vol.** 71, p. 622, 1947.
- [88] CASTRO NETO, A.H.; *et al.* **The electronic properties of graphene.** Reviews of Modern Physics. **vol.** 81, p. 109-162, 2009.
- [89] STANKOVICH, S.; *et al.* **Graphene-based composite materials.** Nature. **vol.** 442, p. 282-286, 2006.
- [90] GEIM, A.K. e NOVOSELOV, K.S. **The rise of graphene.** Nature Materials. **vol.** 6, p. 183-191, 2007.
- [91] MUEHLMANN, L.A. **Escolha seu átomo preferido, agora podemos fotografá-lo.** Nanotecnologia hoje., 2011.
- [92] PERES, N. **Aplicações do grafeno terão impacto muito em breve.** 2010. Disponível em: http://www.dn.pt/inicio/ciencia/interior.aspx?content_id=1678851&page=-1. Acessado em 10/05/2012.
- [93] IJIMA, S. **Helical Microtubules of Graphitic Carbon.** Nature. **vol.** 354, p. 56-58, 1991.
- [94] IJIMA, S. e ICHIHASHI, T. **Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.** Nature. **vol.** 363, p. 603-605, 1993.
- [95] CAVA, C.E. **Dispositivos de memória baseados em NTC preenchidos com óxido de ferro.**, in PIPE, Universidade Federal do Paraná. p. 75, 2006.
- [96] BAUGHMAN, R.H.Z., A. A.; HEER, W. A. **Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications.** Science. **vol.** 297, p. 787, 2002.
- [97] ANNE-CLAIRE, D. **The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review.** Progress in Materials Science. **vol.** 50, p. 929-961, 2005.
- [98] SCHNITZLER, M.C.; *et al.* **One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors.** Chemical Physics Letters. **vol.** 381, p. 541-548, 2003.
- [99] DILLON, A.C. e HEBEN, M.J. **Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future.** Applied Physics A: Materials Science & Processing. **vol.** 72, p. 133-142, 2001.

- [100] COLLINS, P.G.; *et al.* **Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes**. Science. vol. 287, p. 1801-1804, 2000.
- [101] CAVA, C.E.; *et al.* **Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection**. Carbon. vol. 50, p. 1953-1958, 2012.
- [102] YUKUI, L.; *et al.* **Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process**. Diamond and Related Materials. vol. 11, p. 1845-1847, 2002.
- [103] CAVA, C.E.; *et al.* **Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices**. Chemical Physics Letters. vol. 444, p. 304-308, 2007.
- [104] CANESTRARO, C.D.; *et al.* **Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement**. Applied Surface Science. vol. 252, p. 5575-5578, 2006.
- [105] BACHTOLD, A.; *et al.* **Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors**. Science. vol. 294, p. 1317-1320, 2001.
- [106] ZHANG, M.; *et al.* **Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets**. Science. vol. 309, p. 1215-1219, 2005.
- [107] GREENHAM, N.C.; *et al.* **Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities**. Nature. vol. 365, p. 628-630, 1993.
- [108] FAN, S.; *et al.* **Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties**. Science. vol. 283, p. 512-514, 1999.
- [109] SUGIE, H.T., M.; FILIP, V.; IWATA, K. ; TAKAHASHI, K; OKUYAMA, F. . **Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube**. Applied Physics Letters. vol. 78, 2578, 2001.
- [110] DING, R.G.; *et al.* **Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. vol. 1, p. 7-29, 2001.
- [111] SHIFRINA, P. **Synthesis of carbon nanotubes**, 2011.
- [112] BRONIKOWSKI, M.J.; *et al.* **Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study**. Journal of Vacuum Science & Technology A. vol. 19, p. 1800-1805, 2001.
- [113] SMALLEY, R.E. e YAKOBSON, B.I. **The future of the fullerenes**. Solid state communications. vol. 107, p. 597-606, 1998.

- [114] SALVATIERRA, R.V. **Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono obtidos por polimerização interfacial**. Dissertação de Mestrado, UFPR 2010.
- [115] RIO, P. **Nanotubos de carbono**. 1988. Disponível em: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0521262_07_cap_02.pdf. Acessado em 20/07/2015.
- [116] CHEN, Z.; *et al.* **Management of occupational exposure to engineered nanoparticles through a chance-constrained nonlinear programming approach**. International journal of environmental research and public health. vol. 10, p. 1231-1249, 2013.
- [117] CAVA, C.E. **Dispositivos de memória baseados em nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro**. Dissertação de Mestrado, UFPR. vol. 1, 2006.
- [118] POSSAGNO, R. **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**. Dissertação de Mestrado, UFPR. vol. 1, 2005.
- [119] SALVATIERRA, R.V.; *et al.* **One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films**. Chemistry of Materials. vol. 22, p. 5222-5234, 2010.
- [120] INTEGRIS, N. **HiPco - Single-Wall Carbon Nanotubes**; Integris, N., Editor, 2015.
- [121] BRÜTTING, W. **Physics of organic semiconductors**; John Wiley & Sons, 2006.
- [122] COLLEGIATE, C. **sp²- Hybridization**. City Collegiate. 2011.
- [123] CIMM, D. **Portal CIMM**. 2016. Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/verbetes/exibir/1520-monomero>. Acessado em 19/09/2016.
- [124] WAN, M. **Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure**, Beijing: Springer Science&Business Media, vol. 1, 2008.
- [125] CANESTRARO, C.D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos**. Tese de Doutorado, UFPR 2010.
- [126] ABREU, M.M.S.P.D. **Polímeros condutores - Fundamentos e aplicações**. Dissertação de Mestrado, USP. 2010.
- [127] EPSTEIN, A. **Conducting Polymers: Electrical Conductivity - Physical Properties of Polymers Handbook**; Springer New York, 2007.

- [128] PUC-RIO. **Bandas de energia**. Disponível em: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721254_10_cap_02.pdf. Acessado em 19/09/2016.
- [129] STREHLOW, W.H. e COOK, E.L. **Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators**. Journal of Physical and Chemical Reference Data. **vol. 2**, p. 163-200, 1973.
- [130] FRUETT, F. **Introdução aos semicondutores**. 2015. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~fabiano/EE530/PDF/Texto%20-%20F%EDsica%20dos%20Semicondutores.pdf>. Acessado em 02/02/2016.
- [131] USP. **Distribuição de Fermi-Dirac**. 2016. Disponível em: http://plato.if.usp.br/1-2007/fnc0376n/marcia/Notas_aula/aula17.pdf. Acessado em 09/09/2016.
- [132] SWART, J.W. **Semicondutores - Fundamentos, técnicas e aplicações**, Brasil: Editora Unicamp, 2013.
- [133] NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono.**, in Química, Universidade Federal do Paraná/UFPR: Curitiba, 2009.
- [134] KITTEL, C. e HOLCOMB, D.F. **Introduction to solid state physics**. American Journal of Physics. **vol. 35**, p. 547-548, 1967.
- [135] REGIÃO, C.R.D.Q.-I. **O plástico que conduz eletricidade**. 2000. Disponível em: http://www.crq4.org.br/informativomat_714. Acessado em 27/07/2015.
- [136] RAMAMURTHY, P.C.; *et al.* **Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices**. Solid-State Electronics. **vol. 48**, p. 2019-2024, 2004.
- [137] SILVA, V.P.R.C., V Y S, GLAURA, G. **Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2005.
- [138] RIOS, E.C. **Dispositivo Eletrocromico Baseado no Poli (3-Metiltiofeno)**. Dissertação de Mestrado, UFPR. 2007.
- [139] XU, Q.O., J.; YANG, Y.; ITO, T.; KIDO, J. **Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification**. Applied Physics Letters. **vol. 83**, 2003.
- [140] SKOTHEIM, T.A.E., R. L.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 2 ed, New York: Marcel Dekker, **vol. 1**, 1998.
- [141] MAIA, D.J.D.P., M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J.; DAS NEVES, S. . **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. Química Nova. **vol. 23**, 2000.

- [142] SALVATIERRA, R.V.; *et al.* **Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization.** Journal of Raman Spectroscopy. **vol. 43,** p. 1094-1100, 2012.
- [143] ZENGIN, H.; *et al.* **Carbon Nanotube Doped Polyaniline.** Advanced Materials. **vol. 14,** p. 1480-1483, 2002.
- [144] DUTRA, G.S. **Estudo teórico da interação da polianilina com ácido L-glutâmico e síntese da polianilina em solução do aminoácido,** in Química, Universidade Estadual de Goiás: Anápolis, 2014.
- [145] LEE, K.; *et al.* **Metallic transport in polyaniline.** Nature. **vol. 441,** p. 65-68, 2006.
- [146] SALANECK, W.R.L., I.; RANBY B. **Conjugated polymers and related materials : the interconnection of chemical and electronic structure.** 1 ed, New York: Oxford University Press, 1993.
- [147] MARIANO, L.C. **Estudo das propriedades elétricas do compósito de polianilina e nanotubos de carbono com aplicação em transistores de efeito de campo,** in PIPE - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná: Curitiba. p. 79, 2012.
- [148] THOMAZI, F. **Métodos de transferência de camadas poliméricas orientadas e seu uso em fotodetectores de luz polarizada.** Dissertação de Mestrado, UFPR. 2006.
- [149] BOUDENNE, A., IBOS, L., CANDAU, Y., THOMAS, S. **Handbook of Multiphase Polymer Systems,** West Sussex, UK: Wiley, **vol. 1,** 2011.
- [150] COCHET, M.; *et al.* **Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction.** Chemical Communications. p. 1450-1451, 2001.
- [151] GEIM, A.K. **Graphene: status and prospects.** science. **vol. 324,** p. 1530-1534, 2009.
- [152] KIM, H.; *et al.* **Graphene/polymer nanocomposites.** Macromolecules. **vol. 43,** p. 6515-6530, 2010.
- [153] SALVATIERRA, R.V. **Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial,** in Química, Universidade Federal do Paraná/UFPR: Curitiba, 2010.
- [154] IN HET PANHUIS, M.; *et al.* **Optically active polymer carbon nanotube composite.** The Journal of Physical Chemistry B. **vol. 109,** p. 22725-22729, 2005.

- [155] ZHANG, H.; *et al.* **Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability.** *Electrochemistry Communications.* vol. 10, p. 1056-1059, 2008.
- [156] SALVATIERRA, V.R. **Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono obtidos por polimerização interfacial.** Dissertação de Mestrado, UFPR. 2010.
- [157] XU, J.; *et al.* **Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nano-composite.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* vol. 20, p. 517-527, 2009.
- [158] LIU, Z.; *et al.* **Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites.** *Carbon.* vol. 45, p. 821-827, 2007.
- [159] DING, Y.; *et al.* **Preparation of nano-structured LiFePO₄/graphene composites by co-precipitation method.** *Electrochemistry Communications.* vol. 12, p. 10-13, 2010.
- [160] BAIBARAC, M.; *et al.* **Polyaniline and Carbon Nanotubes Based Composites Containing Whole Units and Fragments of Nanotubes.** *Chemistry of Materials.* vol. 15, p. 4149-4156, 2003.
- [161] MARIANO, L.C.; *et al.* **Electrical Properties of Self-Assembled Films of Polyaniline/Carbon Nanotubes Composites.** *The Journal of Physical Chemistry C.* vol. 118, p. 24811-24818, 2014.
- [162] VALERI, S.J.; *et al.* **Vertical depletion-mode j-MOSFET,** Google Patents, 1988.
- [163] LIU, H.; *et al.* **Single electrospun regioregular poly(3-hexylthiophene) nanofiber field-effect transistor.** *Applied Physics Letters.* vol. 87, p. 253106, 2005.
- [164] ZURITA, M. **Transistores de Efeito de Campo- Parte II - MOSFET.** 2010. Disponível em: http://www.ufpi.br/subsiteFiles/zurita/arquivos/files/Eletronica-I_5-FET-parte-II-v1_01-prn.pdf. Acessado em 20/11/2015.
- [165] HOROWITZ, G.; *et al.* **The Concept of “Threshold Voltage” in Organic Field-Effect Transistors.** *Advanced Materials.* vol. 10, p. 923-927, 1998.
- [166] MELLO, J. **A verdadeira História do Transistor,** 1999.
- [167] WILHELM, S. **Transistor de Efeito de Campo - JFET.** 2015. Disponível em: <http://www.josematias.pt/Alunos/TextoTransistorJFET.pdf>. Acessado em 08/08/2015.

- [168] LEE, M.L.; *et al.* **Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors.** Journal of Applied Physics. vol. 97, p. 011101-28, 2005.
- [169] ARKHIPOV, V.I.; *et al.* **Charge carrier mobility in doped semiconducting polymers.** Applied Physics Letters. vol. 82, p. 3245-3247, 2003.
- [170] BLOM, P.; *et al.* **Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly (p-phenylene vinylene).** Physical Review B. vol. 55, p. R656, 1997.
- [171] UFRGS. **Efeitos da Temperatura.** Disponível em: http://www.ufrgs.br/eng04030/Aulas/teoria/cap_03/efeitos.htm. Acessado em 17/09/2016.
- [172] WU, Y.; *et al.* **Studies of Gold Nanoparticles as Precursors to Printed Conductive Features for Thin-Film Transistors.** Chemistry of Materials. vol. 18, p. 4627-4632, 2006.
- [173] HONG, K.; *et al.* **Photopatternable Source/Drain Electrodes using Multiwalled Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites for Organic Field-Effect Transistors.** ACS Applied Materials & Interfaces. vol. 1, p. 2332-2337, 2009.
- [174] KATZ, H.E. e BAO, Z. **The Physical Chemistry of Organic Field-Effect Transistors.** The Journal of Physical Chemistry B. vol. 104, p. 671-678, 1999.
- [175] KNIPP, D.; *et al.* **Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport.** Journal of Applied Physics. vol. 93, p. 347-355, 2003.
- [176] RENKUAN, Y.; *et al.* **Surface field effect of polyaniline film.** Synthetic Metals. vol. 41, p. 727-730, 1991.
- [177] NANOINTEGRIS. **HiPco - Single Wall Carbon nanotubes**; NanoIntegris, Editor, 2016.
- [178] KOWALSKI, E.L. **Estudo comparativo entre as amostras de polietileno com negro de fumo comercial e com negro de fumo tratado superficialmente pela técnica de corrente termicamente estimulada (TSC).** in PIPE - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná / UFPR: Curitiba, 2003.
- [179] BELLEX. **CYTOP.** 2013. Disponível em: <http://www.bellexinternational.com/products/cytop/>. Acessado em 05/09/2016.
- [180] DEDAVID, B.A.; *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EdiPUCRS, 2007.

- [181] FARIA, D.L.A. **Entenda o que é espectroscopia Raman**. 2011. Disponível em: http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf. Acessado em 31/08/2015.
- [182] BRIGGS, D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, in Surface and Interface Analysis. 1981, Perkin-Elmer Corp.: Minnesota, USA.
- [183] BAGUS, P.S.; *et al.* **The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties**. Surface Science Reports. **vol.** 68, p. 273-304, 2013.
- [184] LAVERGNE, C. e LACABANNE, C. **A review of thermo-stimulated current**. IEEE Electrical Insulation Magazine. **vol.** 9, p. 5-21, 1993.
- [185] KOWALSKI, E.L.; *et al.* **Estudo da resposta termicamente estimulada do compósito LDPE/CB por meio da técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)**. Quim. Nova. **vol.** 32, p. 1115-1118, 2009.
- [186] SOUZA, J.D.F.P. **Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**, in PIPE - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná / UFPR: Curitiba, 2014.
- [187] GOMES, D.M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na borracha natural**, in PIPE - Engenharia e Ciência dos Materiais., Universidade Federal do Paraná / UFPR: Curitiba, 2008.
- [188] AGILENT, T. **Agilent 4155C - Semiconductor Parameter Analyzer**. User's Guide. **vol.** 1, 2010.
- [189] KONYUSHENKO, E.N.; *et al.* **Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline**. Polymer. **vol.** 47, p. 5715-5723, 2006.
- [190] LI, C.; *et al.* **Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotubes based composites**. Applied Physics Letters. **vol.** 91, p. 223114-223114-3, 2007.
- [191] KOEHLER, M.; *et al.* **Evidence of fractal structure for charge transport in carbon-nanotube/conjugated-polymer composites**. EPL (Europhysics Letters). **vol.** 79, p. 47011, 2007.
- [192] SAMUKHIN, A.N.; *et al.* **Critical Percolation and Transport in Nearly One Dimension**. Physical Review Letters. **vol.** 78, p. 326-329, 1997.
- [193] KAISER, A.B. **Thermoelectric power and conductivity of heterogeneous conducting polymers**. Physical Review B. **vol.** 40, p. 2806-2813, 1989.
- [194] MOLITON, A. e HIORNS, R.C. **Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics**. Polymer International. **vol.** 53, p. 1397-1412, 2004.

- [195] RAZAVY, M. **Quantum theory of tunneling**: World Scientific, vol. 1222445599, 2003.
- [196] SIMMONS, J.G. **Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film**. Journal of Applied Physics. vol. 34, p. 1793-1803, 1963.
- [197] KC KAO, W.H. **Book reviews**. Philosophical Magazine Part B. vol. 44, p. 731-733, 1981.
- [198] SHIRAISHI, M. e ATA, M. **Work function of carbon nanotubes**. Carbon. vol. 39, p. 1913-1917, 2001.
- [199] SALVATIERRA, R.V.; *et al.* **ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films**. Advanced Functional Materials. vol. 23, p. 1490-1499, 2013.
- [200] KILBRIDE, B.E.; *et al.* **Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films**. Journal of Applied Physics. vol. 92, p. 4024-4030, 2002.
- [201] YAMAMOTO, N.A.; *et al.* **Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles**. Solar Energy Materials and Solar Cells. vol. 141, p. 171-177, 2015.
- [202] BYRNE, M.T. e GUN'KO, Y.K. **Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites**. Advanced Materials. vol. 22, p. 1672-1688, 2010.
- [203] MARTIN, C.A.; *et al.* **Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites**. Composites Science and Technology. vol. 64, p. 2309-2316, 2004.
- [204] BERHAN, L. e SASTRY, A.M. **Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models**. Physical Review E. vol. 75, p. 041120, 2007.
- [205] HUANG, J. e KANER, R.B. **A general chemical route to polyaniline nanofibers**. Journal of the American Chemical Society. vol. 126, p. 851-855, 2004.
- [206] DO NASCIMENTO, G.M.; *et al.* **Charge-transfer behavior of polyaniline single wall carbon nanotubes nanocomposites monitored by resonance Raman spectroscopy**. Journal of Raman Spectroscopy. vol. 41, p. 1587-1593, 2010.
- [207] SALVATIERRA, R.; *et al.* **Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations**. Synthetic Metals. vol. 203, p. 16-21, 2015.

- [208] GOLCZAK, S.; *et al.* **Comparative XPS surface study of polyaniline thin films.** Solid State Ionics. **vol.** 179, p. 2234-2239, 2008.
- [209] LI, Z.; *et al.* **Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films.** Synthetic metals. **vol.** 87, p. 45-52, 1997.
- [210] KOEHLER, M. e BIAGGIO, I. **Space-charge and trap-filling effects in organic thin film field-effect transistors.** Physical Review B. **vol.** 70, p. 045314, 2004.
- [211] SHENG, P.; *et al.* **Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites.** Physical Review Letters. **vol.** 40, p. 1197, 1978.
- [212] NILSSON, L.; *et al.* **Scanning field emission from patterned carbon nanotube films.** Applied Physics Letters. **vol.** 76, p. 2071-2073, 2000.
- [213] GLOOS, K.; *et al.* **Properties of native ultrathin aluminium oxide tunnel barriers.** Journal of Physics: Condensed Matter. **vol.** 15, p. 1733, 2003.
- [215] PINTO, N.; *et al.* **Dielectric constant and ac conductivity in polyaniline derivatives.** Solid state communications. **vol.** 97, p. 1029-1031, 1996.
- [216] STRATAKIS, E.; *et al.* **Three-dimensional carbon nanowall field emission arrays.** Applied Physics Letters. **vol.** 96, p. 043110, 2010.
- [214] LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry & Physics.** 72 ed: CRC press, 1991.
- [217] JIA, H.; *et al.* **Gate induced leakage and drain current offset in organic thin film transistors.** Organic Electronics. **vol.** 7, p. 16-21, 2006.
- [218] YUAN, J.; *et al.* **Bottom-contact organic field-effect transistors having low-dielectric layer under source and drain electrodes.** Applied Physics Letters. **vol.** 82, p. 3967-3969, 2003.
- [219] KUO, C.-T.; *et al.* **Field-effect transistor with polyaniline and poly(2-alkylaniline) thin film as semiconductor.** Synthetic Metals. **vol.** 88, p. 101-107, 1997.
- [220] TSENG, R.J.; *et al.* **Polyaniline Nanofiber/Gold Nanoparticle Nonvolatile Memory.** Nano Letters. **vol.** 5, p. 1077-1080, 2005.
- [221] DOMINGUES, S.H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno,** in Química, Universidade Federal do Paraná/UFPR: Curitiba, 2013.
- [222] LI, Z.-F.; *et al.* **Fabrication of high-surface-area graphene/polyaniline nanocomposites and their application in supercapacitors.** ACS applied materials & interfaces. **vol.** 5, p. 2685-2691, 2013.

- [223] DONG, X.; *et al.* **Supercapacitor electrode based on three-dimensional graphene–polyaniline hybrid**. *Materials Chemistry and Physics*. vol. 134, p. 576-580, 2012.
- [224] CHOI, H.-J.; *et al.* **Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors**. *Nano Energy*. vol. 1, p. 534-551, 2012.
- [225] SONG, Y.; *et al.* **Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials**. *Biosensors and Bioelectronics*. vol. 76, p. 195-212, 2016.
- [226] PANDIKUMAR, A.; *et al.* **Graphene and its nanocomposite material based electrochemical sensor platform for dopamine**. *RSC Advances*. vol. 4, p. 63296-63323, 2014.
- [227] FENG, D.; *et al.* **Simultaneous electrochemical detection of multiple tumor markers using functionalized graphene nanocomposites as non-enzymatic labels**. *Sensors and Actuators B: Chemical*. vol. 201, p. 360-368, 2014.
- [228] PARMAR, M.; *et al.* **PANI and graphene/PANI nanocomposite films—comparative toluene Gas sensing behavior**. *Sensors*. vol. 13, p. 16611-16624, 2013.
- [229] LU, G.; *et al.* **Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors**. *Nanotechnology*. vol. 20, p. 445502, 2009.
- [230] STREET, R. e SALLEO, A. **Contact effects in polymer transistors**. *Applied Physics Letters*. vol. 81, p. 2887-2889, 2002.
- [231] SALVATIERRA, R.V.; *et al.* **The total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite films**. *Chemical Communications*. vol. 52, p. 1629-1632, 2016.
- [232] TSUMURA, A.; *et al.* **Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism**. *Synthetic Metals*. vol. 25, p. 11-23, 1988.
- [233] KOEZUKA, H.; *et al.* **Proceedings of the International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals Field-effect transistor with polythiophene thin film**. *Synthetic Metals*. vol. 18, p. 699-704, 1987.
- [234] SOUZA, V.; *et al.* **Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications**. *Electrochimica Acta*. vol. 197, p. 200-209, 2015.

APÊNDICE A - Lista de publicações

Mariano, Luiz C.; Salvatierra, Rodrigo V.; Cava, Carlos E.; Koehler, Marlus; Zarbin, Aldo J. G.; Roman, Lucimara S. *Electrical Properties of Self-Assembled Films of Polyaniline/Carbon Nanotubes Composites*. The Journal of Physical Chemistry C: V118, P 24811-24818 (2014).

Mariano, Luiz C.; Souza, Victor H.R.; Kowalski, Edemir L.; Rocco, Maria Luiza M.; Zarbin, Aldo J.G.; Koehler, Marlus; Roman, Lucimara S. *Electrical and morphological study of carbon nanotubes/polyaniline composite films: different tunneling regimes induced by a vertical electric field*. Submetido.

APÊNDICE B - Lista de participações em congressos

XIV Encontro SBPMAT 2015, Rio de Janeiro/RJ.

Poster: *Study of electrical and morphological properties of Field Effect Transistors assembled with polyaniline and carbon nanotubes composites.*

XIII Encontro SBPMAT 2014, João Pessoa/PB.

Poster: *Electrical properties of polyaniline/carbon nanotubes composite applied in Field Effect Transistors.*

22nd International Conference for Science and Technology of Synthetic Metals - ICSM 2014, Turku/ Finland.

Poster: *Electrical properties of self-assembled films of Polyaniline/Carbon Nanotubes composites.*

I Encontro de Físicos do Sul (ENFISUL) 2013, Curitiba/PR.

Poster: *Study of polyaniline/carbon nanotubes composite, electrical properties and application in Field Effect Transistors.*

XII Encontro SBPMAT 2013, Campos do Jordão/SP.

Poster: *Study of polyaniline/carbon nanotubes composite, electrical properties and application in Field Effect Transistors.*

III Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2011, Nazaré Paulista/SP.

Poster: *Study of polyaniline/carbon nanotubes composite, electrical properties and application in Field Effect Transistors.*